

Inter- und intramolekulare Reaktionen von Cyclobutylidenen

DISSERTATION

zur Erlangung des Doktorgrades
der Abteilung für Chemie
der Ruhr-Universität Bochum

vorgelegt von

MICHAEL BOXBERGER

aus Marsberg

Bochum 1985



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546407_0044

Inter- und intramolekulare Reaktionen von Cyclobutylidenen

DISSERTATION

zur Erlangung des Doktorgrades
der Abteilung für Chemie
der Ruhr-Universität Bochum

vorgelegt von

MICHAEL BOXBERGER

aus Marsberg

Bochum 1985

Referent: Priv.-Doz. Dr. U.H. Brinker
Korreferent: Prof. Dr. G. Snatzke

Tag der mündlichen Prüfung: 26. April 1985

Der experimentelle Teil der vorliegenden Arbeit wurde in der Zeit von Juni 1982 bis September 1984 am Lehrstuhl für Organische Chemie II der Ruhr-Universität Bochum ausgeführt.

Herrn Priv.-Doz. Dr. U. H. Brinker danke ich für das Thema dieser Arbeit sowie für die wissenschaftliche Anleitung und Betreuung bei der Durchführung dieser Arbeit.

Herrn Prof. Dr. W. Kirmse danke ich für die fördernde Unterstützung.

Der Ruhr-Universität Bochum gilt mein Dank für die Gewährung eines Promotionsstipendiums.

Für ihre freundliche Unterstützung danke ich

Herrn H. J. Hartmann, Herrn R. Döring (Aufnahme von ^1H -NMR-Spektren),

Herrn Dr. W. Dietrich, Frau I. Dröge, Frau L. Hermsdorf (Aufnahme von ^{13}C -NMR-Spektren),

Herrn Dr. D. Müller und Mitarbeiterinnen (Aufnahme von Massenspektren),

Herrn Dr. F. Scheidt (Hilfe bei gaschromatographischen Problemstellungen),

Herrn Dr. R. Siegfried (Hilfe bei der HPLC-Trennung),

Herrn Dipl. Chem. N. Rohse (Durchsicht des korrigierten Manuskriptes), sowie

Herrn K. Gomann für die gute Zusammenarbeit, Hilfe bei präparativen Arbeiten und die photographische Bearbeitung der abgebildeten Spektren.

Ferner danke ich allen Mitarbeitern der Arbeitsgruppe für die angenehme Arbeitsatmosphäre.

INHALTSVERZEICHNIS

1.	Einleitung	1
1.1	Carben-Carben-Umlagerungen	1
1.2	Addition von Carbenen an Mehrfachbindungen	5
2.	Problemstellung	7
2.1	Additionsreaktionen von Cyclobutylidenen	7
2.2	Intramolekulare Umlagerungen von 2-Vinyl- cyclobutylidenen	14
3.	Durchführung der Versuche und Diskussion der Ergebnisse	16
3.1	Erzeugung und Reaktionen von Cyclobutyliden (<u>11</u>)	16
3.1.1	Darstellung und Reaktionen von 1,1-Dibrom- cyclobutan (<u>34</u>)	16
3.1.2	Darstellung und Thermolysen des Natriumsalzes von Cyclobutanontosylhydrazon (<u>33</u>)	20
3.1.3	Photolysen des Natriumsalzes von Cyclobutanon- tosylhydrazon (<u>33</u>)	25
3.2	Erzeugung und Reaktionen von 5-Methylenspiro- [3.5]non-1-yliden (<u>40</u>)	27
3.2.1	Darstellung des Natriumsalzes von 5-Methylen- spiro [3.5] nonan-1-on-tosylhydrazon (<u>62</u>)	27
3.2.2	Darstellung von Vergleichssubstanzen	28
3.2.3	Pyrolyse des Natriumsalzes von 5-Methylen- spiro [3.5] nonan-1-on-tosylhydrazon (<u>62</u>)	31
3.2.4	Pyrolyse des Natriumsalzes von 2-Oxo-1,2,3,4, 5,6,7,8-octahydronaphthalin-2-on-tosylhydra- zon (<u>70</u>)	36
4.	Zusammenfassung	37
4.1	Intermolekulare Reaktionen von Cyclobutylidenen	37
4.2	Intramolekulare Reaktionen von Cyclobutylidenen	40
5.	Experimenteller Teil	42
6.	Literaturverzeichnis	78

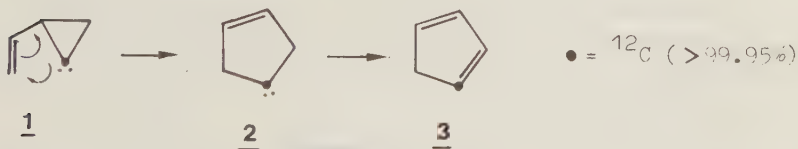
1. Einleitung

1.1 Carben-Carben-Umlagerungen

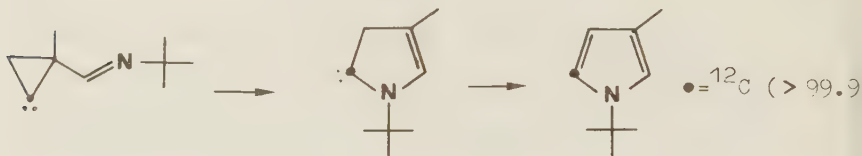
Carben-Carben-Umlagerungen lassen sich in zwei Kategorien einteilen. Bei der wechselseitigen Umwandlung von aromatischen Carbenen und Arylcarbenen wird die Carbenfunktion unter formaler Wanderung einer Doppelbindung auf ein anderes Kohlenstoffatom übertragen (Typ I)¹⁻⁷.



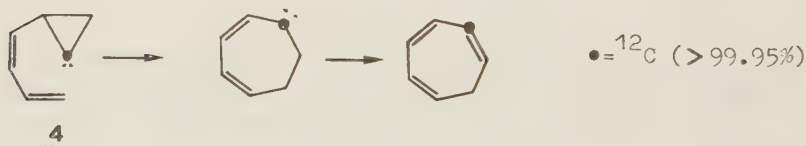
Bei der zweiten Gruppe von Carben-Carben-Umlagerungen behält der Carbenkohlenstoff während der Umlagerung seine Identität (Typ II)^{1,2}. Die Vinylcyclopropyliden-3-Cyclopentenyliden-Umlagerung (1) $\rightarrow$ (2) wurde 1962 von L. Skattebøl aufgefunden^{8,9}. 3-Cyclopentenyliden (2) stabilisiert sich durch 1,2-Wasserstoffverschiebung zu Cyclopentadien (3).



Dieser Typ von Carben-Carben-Umlagerungen ist nicht auf Carbocyclen beschränkt. Geeignete Iminocyclopropylidene lagern sich in spezifisch substituierte Pyrrole um^{10,11)}.

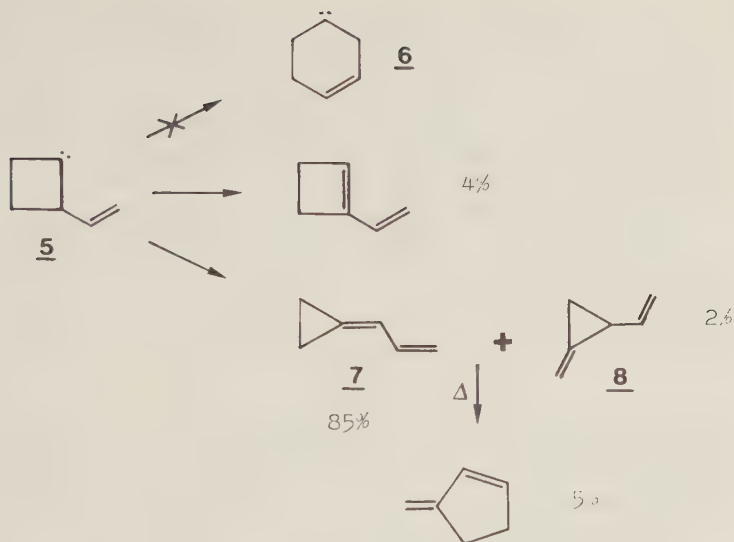


Der Ablauf einer 1,5-Kohlenstoffverschiebung wurde erstmals im cis-1,3-Butadienylcyclopropyliden (4) wahrscheinlich gemacht^{12,13)}.



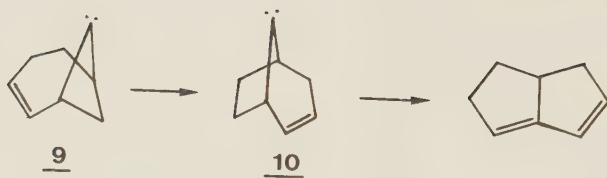
Die Aktivierungsbarriere der Carben-Carben-Umlagerung (1) $\rightarrow$ (2) wurde mit semiempirischen Rechenmethoden zu 13.8 kcal/mol bestimmt¹⁴⁾. Die strukturell analoge Vinylcyclopropan-Cyclopenten-Umlagerung¹⁵⁾ erfordert dagegen Temperaturen von 300°C und eine Aktivierungsenergie von 49.6 kcal/mol¹⁶⁾.

Für die Vinylcyclobutan-Cyclohexen-Umlagerung wurde eine vergleichbare Aktivierungsenergie von 48.6 kcal/mol bestimmt¹⁷⁾. Beim strukturell entsprechenden 2-Vinylcyclobutyliden (5) unterbleibt jedoch die Carben-Carben-Umlagerung 5 $\rightarrow$ 6¹⁸⁾. Hier dominieren die Ringverengungs-Reaktionen zum Allylidencyclopropan (7) und zum Vinylmethylcyclopropan (8).



Als Gründe für das Ausbleiben der Carben-Carben-Umlagerung $\underline{5} \rightarrow \underline{6}$ werden die unterschiedlichen Generierungsmethoden (Metallorganische bei **1** versus Generierung über die Diazoverbindung bei **5**) und die geringere Ringspannung des 2-Vinylcyclobutylidens gegenüber dem 2-Vinylcyclopropyliden angeführt^{18,19}).

Nach Abschätzungen mit Benson-Inkrementen und nach Kraftfeldrechnungen weist das Bicyclo[4.1.1]octen gegenüber dem Vinylcyclobutan eine um 10 kcal/mol erhöhte Ringspannung auf²⁰). In der Tat wird bei der Umlagerung von **9**, das eine Vinylcyclobutylideneinheit enthält, das Produkt der Carben-Carben-Umlagerung $\underline{9} \rightarrow \underline{10}$ in 10% Ausbeute gefunden²¹). Gespannte 2-Vinylcyclobutylidene können somit den gleichen Typ von Carben-Carben-Umlagerung mit 1,3-C-Verschiebung eingehen wie 2-Vinylcyclopropylidene. Allerdings dominieren auch in **9** wie im Stammsystem **5** eindeutig die entsprechenden Ringkontraktions-Reaktionen.



1.2 Addition von Carbenen an Mehrfachbindungen



Carbene addieren an Doppelbindungen unter Bildung von Cyclopropan-Derivaten ($[2+1]$ -Cycloaddition²²⁾). Nach Skell und Woodworth addieren sich Singulett-Carbene an Olefine stereospezifisch, Triplett-Carbene nicht stereospezifisch²³⁾. Durch UV- und ESR-Spektroskopie läßt sich die Multiplizität von Carbenen spektroskopisch untersuchen²²⁾.

Die meisten Carbene verhalten sich elektrophil; die Reaktivität der Carbene nimmt daher mit der Zahl der Alkylgruppen an den Olefinen zu. Bei tri- und tetra-substituierten Olefinen können allerdings sterische Faktoren einen nachteiligen Einfluß ausüben²²⁾.

Das Reaktivitäts- und Selektivitäts- Verhalten von Carbenen wurden von Giese²⁴⁾ und Moss²⁵⁾ durch Konkurrenzreaktionen mit einem "Standardsatz" verschiedener Olefine untersucht. In einigen Fällen können sich die Carben-Selektivitäten bei Änderung der Temperatur umkehren²⁶⁾. Die empirische Olefin- Selektivität eines Carbens, $\underline{m}_{\text{CXY}}$, steht in einem linearen Verhältnis zu den berechneten LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital)- Energien²⁷⁾. Daher ist die Größe von $\underline{m}_{\text{CXY}}$ ein geeigneter Maßstab für die Carben- Selektivität. Es wurde beobachtet, daß Carbene mit $\underline{m}_{\text{CXY}} \ll 1.5$ ein elektrophiles Verhalten gegenüber

Olefinen zeigen, während Carbene mit $\underline{m}_{\text{CXY}} > 2.2$ ein nucleophiles Verhalten aufweisen. Carbene mit $1.5 < \underline{m}_{\text{CXY}} < 2.2$ werden als ambiphil bezeichnet: gegenüber elektronenreichen Alkenen verhalten sie sich elektrophil, gegenüber elektronenarmen Alkenen nucleophil²⁵⁾.

Carbenoide zeigen in Anwesenheit von geeigneten Kronenethern das gleiche Selektivitätsverhalten wie freie Carbene²⁸⁾.

Durch zeitaufgelöste Laserblitzphotolyse (Pulsfrequenz ~ 10 ns) gelang die Bestimmung der Lebensdauer von Carbenen²⁹⁾ und der absoluten Geschwindigkeitskonstanten ihrer Reaktionen mit verschiedenen Olefinen^{30,31)}.

Die Ausbeute an Cyclopropan-Derivaten wird durch konkurrierende Reaktionen, vor allem durch Einschlebung des Carbens in C-H-Bindungen, nachteilig beeinflusst²²⁾. Außerdem laufen intramolekulare Reaktionen in der Regel schneller ab als intermolekulare Carben-Reaktionen. Daher ist die Lebensdauer eines Carbens von großer Bedeutung³²⁾.

Carbene können auch an Acetylene addieren unter Bildung von Cyclopropenen²²⁾.

Neben intermolekularen sind auch intramolekulare Additionen bekannt. So können z. B. gespannte Molekülstrukturen mit einer Spiropentan-Einheit synthetisiert werden^{12,33)}.



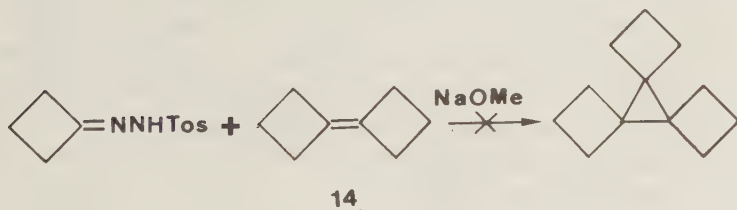
2. Problemstellung

2.1 Additionsreaktionen von Cyclobutylidenen

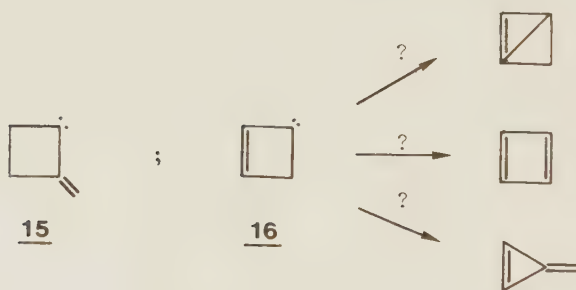
Während intermolekulare Additionen von Cyclopropylidenen in der Literatur ausführlich beschrieben werden (1,22), sind von Cyclobutylidenen nur intramolekulare Umlagerungen bekannt²²⁾. Cyclobutyliden (11) lagert sich zu Methylencyclopropan (12) und Cyclobuten (13) um^{34,35)}. Wird 11 aus dem entsprechenden Tosylhydrazon-Natriumsalz generiert, ist das Produktverhältnis 12/13 = 4/1, bei der metallorganischen Erzeugung aus 1,1-Dibromcyclobutan wird ein Verhältnis von 5.9/1 gefunden.



Der Versuch Cyclobutyliden an Bicyclobutyliden (14) zu addieren blieb erfolglos³⁶⁾.



Durch Einbau einer *exo*-, bzw. einer *endocyclischen* Doppelbindung in das Cyclobutylyden-System gelangt man zum 2-Methylen-cyclobutylyden (15) und zum Cyclobuten-lyden (16), die jeweils eine Vinylcarben-Einheit aufweisen. Die durch die Konjugation mit der Doppelbindung erfahrene Stabilisierung dieser Carbene sollte intermolekulare Reaktionen begünstigen. Denn bei den potentiellen intramolekularen Reaktionsprodukten des Cyclobutenylidens (16) zum Beispiel würden neben 1,3-Cyclobutadien hoch gespannte Verbindungen entstehen.

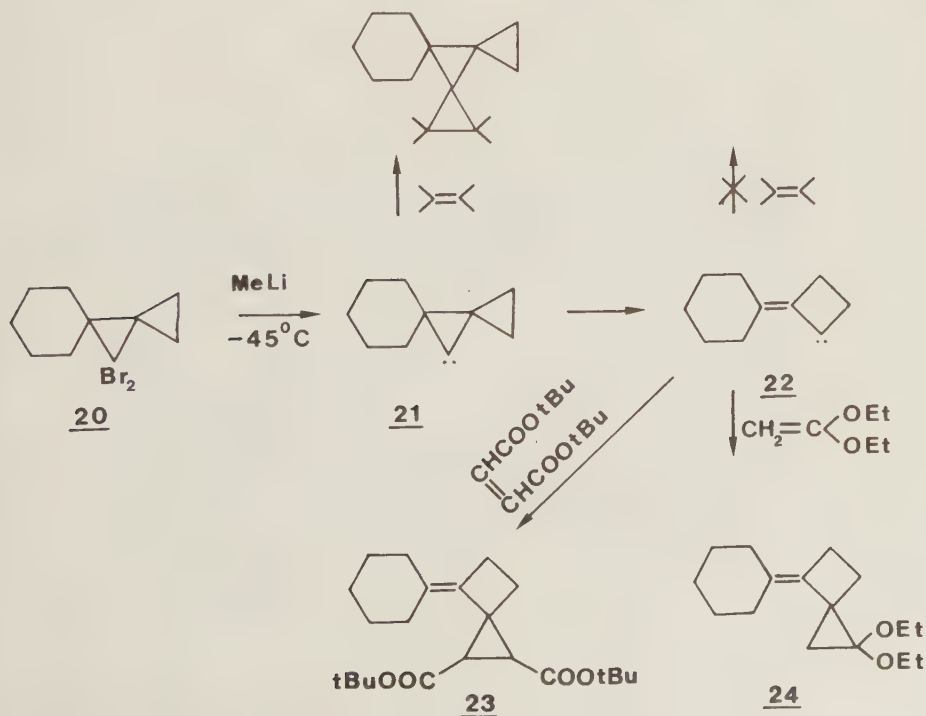


Bei der Pyrolyse von 17, das intermediär aus 2-Vinyl-cyclobutanon-tosylhydrazon bei großem Natriumhydrid-Überschuß gebildet wird, wurde das Ringverengungsprodukt 19 mit einer Ausbeute von 58% gefunden¹⁹⁾. Hier findet offenbar eine der Cyclobutylyden-Methylen-cyclopropan-Umlagerung analoge Ringkontraktion statt. Das Verhalten von 18 in Gegenwart von Olefinen wurde noch nicht untersucht.



In der Literatur finden sich einige Beispiele für die Addition von 2-Methylencyclobutylidenen, Cyclobutenylidenen und Benzocyclobutenylidenen an Olefine³⁷⁻⁴⁰.

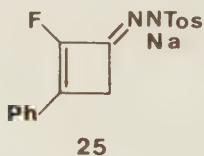
Auf metallorganischem Weg wird aus 20 21 erzeugt, das sich durch 1,2-Alkylverschiebung in das Methylencyclobutyliden 22 umlagert. Durch Addition von 22 an Olefine werden die Spirohexane 23 und 24 in 35%, bzw. 70% Ausbeute erhalten^{41,42}.



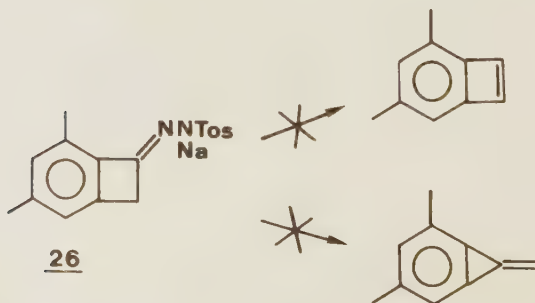
23 entsteht als Gemisch der Stereoisomeren (cis/trans=90/10).

21 wird als elektrophiles Carben bezeichnet, gestützt auf die Beobachtung, daß es sich an Tetramethylethylen addiert. 22 addiert hingegen nicht an Tetramethylethylen^{41,42}.

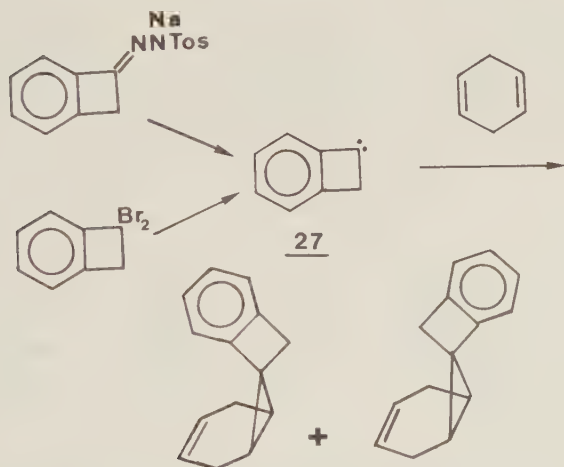
Gaspar et al.³⁷⁾ beobachteten bei der Photolyse von 25 keine Produkte, die aus intramolekularen Reaktionen resultieren. Dagegen erfolgt die Addition des Cyclobutenylidens an cis- und trans-Buten stereospezifisch. Auch im ESR-Spektrum (in Matrix bei 77K) wurde kein Signal gefunden, das auf einen Triplett-Zustand hindeutet. In Konkurrenzversuchen mit verschiedenen Olefinen wurde keine signifikante Selektivität gefunden. Die Ausbeuten an Spirohexenen liegen zwischen 55 und 88%³⁷⁾.



Ebenfalls ausschließlich intermolekulare Reaktionsprodukte fanden Dürr et al. bei der Photolyse von 26 in Gegenwart von Olefinen. Auch hier verlaufen die Additionen stereospezifisch⁴⁰⁾.

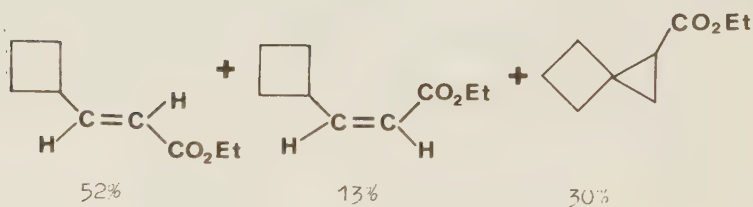
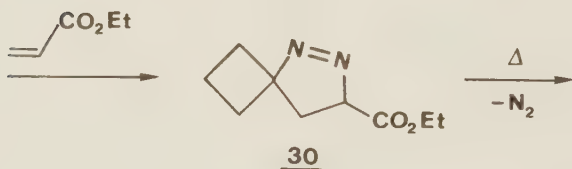
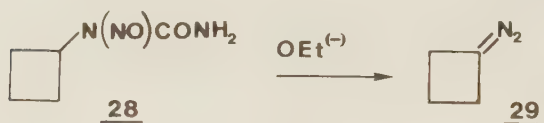


Das Benzocyclobutenyliden 27 wurde von Wege et al.³⁸⁾ sowohl auf metallorganischem Wege (Carbenoid), als auch durch Thermolyse des Tosylhydrazon-Natriumsalzes erzeugt. Bei der Addition an Cyclohexadien-1,4 entstehen nach beiden Methoden jeweils die stereoisomeren Produkte in gleicher Verteilung.

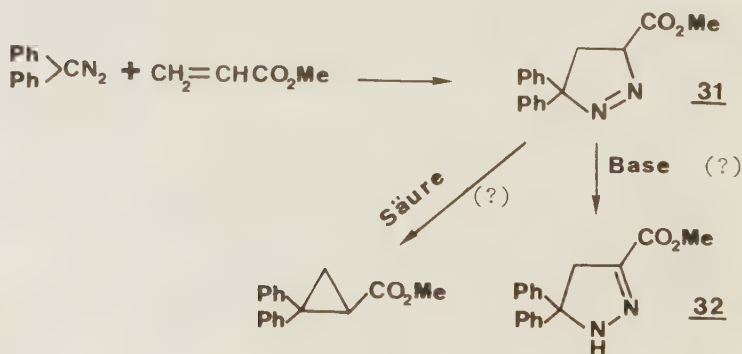


Bei der Diskussion des stereochemischen Verhaltens eines Benzocyclobutenylidens wurde die Frage gestellt, ob nicht die Addition des Carbens, sondern eine Addition der Vorstufe, d.h. der intermediären Diazoverbindung stattgefunden haben könnte³⁹⁾. Durch Abspaltung von Stickstoff aus dem resultierenden 4,5-Dihydro-3H-pyrazol wird das gleiche Produkt gebildet wie bei der direkten Addition des "freien" Carbens. Appleyquist und McGreer erhielten bei der basischen Zersetzung des Nitroso-cyclobutylharnstoffs (28) in Gegenwart von Acrylsäureethylester 30% des Spiro [2.3] hexans. In der Reaktion trat Diazocyclobutan (29) als Zwischen-

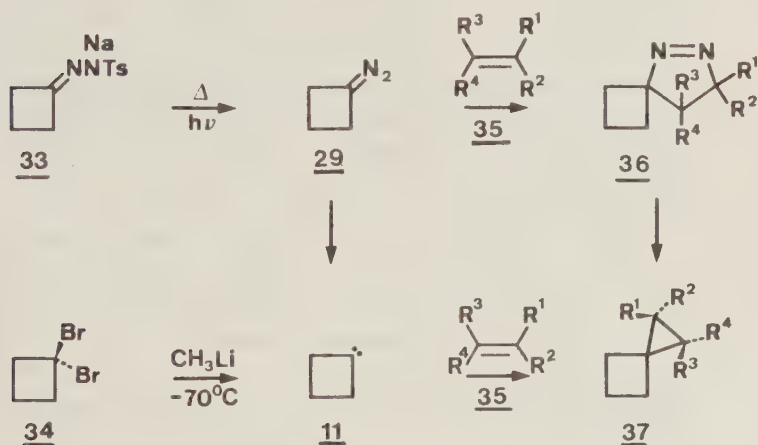
produkt auf. Es gelang nicht, das intermediäre 4,5-Dihydro-3H-pyrazol 30 zu isolieren⁴³⁾.



W.M. Jones et al. isolierten das 4,5-Dihydro-1H-pyrazol 32, jedoch nicht das instabilere 4,5-Dihydro-3H-pyrazol 31⁴⁴⁾.



Intermolekulare Additionen von Cyclobutylidenen an Olefine sind bislang nicht bekannt. Ziel dieser Arbeit ist es geeignete Bedingungen für die Addition von Cyclobutyliden (11) an verschiedene Alkene 35 zum direkten Aufbau von Spiro[2.3]hexanen 37 zu finden, die sonst nur durch aufwendigere Synthesen erhältlich sind⁴⁵⁾.



Cyclobutyliden (11) soll sowohl auf metallorganischem Wege (Carbenoid) aus 1,1-Dibromcyclobutan (34), als auch durch Pyrolyse und Photolyse des Tosylhydrazon-Natriumsalzes 33 generiert werden. Bei den beiden letztgenannten Erzeugungsmethoden ist von Interesse, ob als Zwischenstufe das 4,5-Dihydro-3H-pyrazol 36 durchlaufen wird.

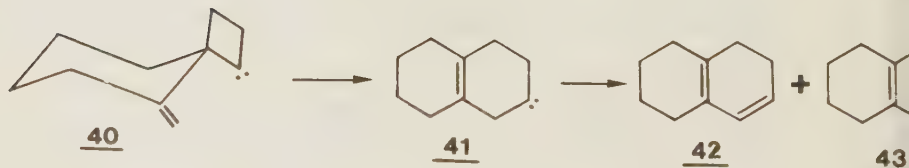
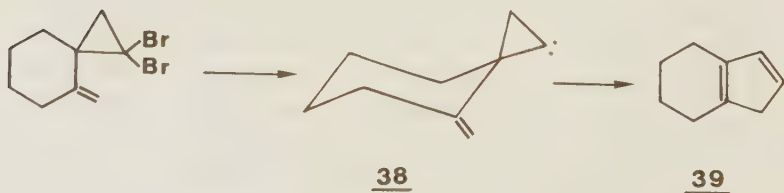
Auch der stereochemische Ablauf dieser Reaktionen ist Gegenstand der Untersuchungen. Über die Multiplizität von 11 ist in der Literatur bislang nichts bekannt.

2.2 Intramolekulare Umlagerungen von 2-Vinylcyclobutylidenen



Für Carben-Carben-Umlagerungen vom Typ 5 $\rightarrow$ 6 existiert bislang nur ein Beispiel: 9 $\rightarrow$ 10 (s.S. 4). In 9 ist die 2-Vinylcyclobutyliden-Einheit in das bicyclische Ringsystem inkorporiert (endocyclische Doppelbindung).

Analog zu 38⁴⁶⁾, das nach Carben-Carben-Umlagerung mit 1,3-C- und nachfolgender 1,2-H-Verschiebung ausschließlich das Cyclopentadien 39 ergibt, sollten auch in 40 die geeigneten geometrischen Voraussetzungen für eine entsprechende Carben-Carben-Umlagerung zu 41 vorliegen. Die 2-Vinylcyclobutyliden-Einheit ist hier Bestandteil des Spiro-Systems mit einer exocyclischen Doppelbindung.



Eine Carben-Carben-Umlagerung 40 $\rightarrow$ 41 mit 1,3-C-Umlagerung und nachfolgender 1,2-H-Verschiebung sollte zu den Dihydrotetralinen 42 und 43 führen. Mit konkurrierenden Reaktionswegen, wie der Cyclobutyliden-Methylencyclopropan-Umlagerung, muß gerechnet werden.

40 soll durch Pyrolyse aus dem entsprechenden Tosylhydrazon-Natriumsalz erzeugt werden. Mit dem Studium des Umlagerungsverhaltens von 40 sollen die Möglichkeiten und Grenzen der experimentell noch wenig untersuchten Carben-Carben-Umlagerungen mit 1,3-C-Verschiebungen von 2-Vinylcyclobutylidenen überprüft werden.

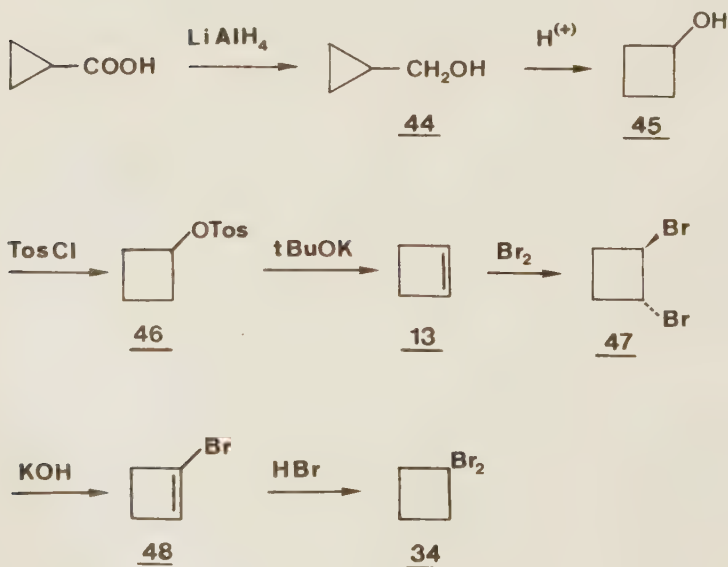
3. Durchführung der Versuche und Diskussion der Ergebnisse

3.1 Erzeugung und Reaktionen von Cyclobutylden (11)

3.1.1 Darstellung und Reaktionen von 1,1-Dibromcyclobutan (34)

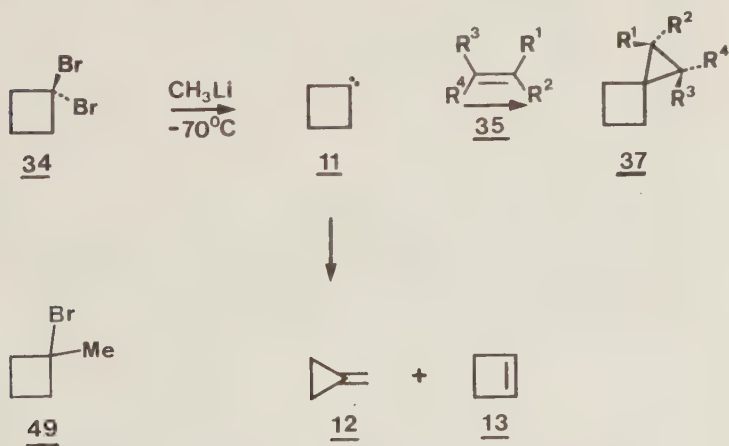
Cyclobutyldiene werden überwiegend durch Pyrolyse der Natriumsalze von Tosylhydrazonen generiert²²⁾. Die Umsetzung von 1,1-Dibromcyclobutan (34) mit Methyllithium ist eine weitere Möglichkeit zur Erzeugung von Cyclobutylden (Carbenoid) (11)³⁵⁾. Halogen-Metall-Austausch führt zum 1-Lithium-1-bromcyclobutan, die nachfolgende α -Eliminierung ergibt 11, bzw. das komplexierte Carbenoid.

In einer Abwandlung der beschriebenen Synthese von 34³⁵⁾ wird von der Cyclopropan-carbonsäure ausgegangen.



Cyclobuten (13) wurde nach der von Conia et al. beschriebenen Synthese dargestellt⁴⁷⁾. Durch Reduktion der Cyclopropancarbonsäure mit Lithiumalanat gelangt man zum entsprechenden Alkohol 44 (71%). Durch Kochen mit wäßriger HCl erhält man unter Ringverweiterung 45 mit 74% Ausbeute. Reaktion von 45 mit Tosylchlorid führt zu 46 (92%). Das flüchtige Cyclobuten (13) wird nach der basischen Eliminierung von 46 sofort mit Brom umgesetzt (56% bezogen auf 46). Eliminierung von HBr in 47 führt zu 48 (87%), 4 Tage Rühren mit wäßriger HBr zum 1,1-Dibromcyclobutan (34) (26%).

Bei der Umsetzung von 34 mit Methyllithium in Ether bei -70°C in Gegenwart der Olefine 35 und nachfolgendem Auftauen auf 0°C werden durch intermolekulare Additionen von 11 (Carbenoid) Spiro[2.3]hexane 37 gebildet.



Als Nebenprodukt entstehen jeweils 5-10% 1-Brom-1-methylcyclobutan (49)⁴⁸⁾, das durch Methylierung des aus 34 erzeugten 1-Lithium-1-bromcyclobutans resultieren

dürfte. Die konkurrierenden intramolekularen Reaktionen zu 12 und 13 laufen nur noch in untergeordnetem Ausmaß ab (s. Tab. 1).

Die Ausbeuten an Spirohexanen 37 sind vergleichbar denen der Spiropentane, die aus intermolekularen Alkenadditionen von Cyclopropylidenen entstehen^{1,22)}.

Tabelle 1:

Edukte	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Ausbeuten (%)			
					<u>37</u> ^{a)}	<u>37</u> ^{b)}	<u>12</u> ^{c)}	<u>13</u> ^{c)}
<u>35a</u>	Ph	H	H	H	55	78	3.7	0.5
<u>35b</u>	Ph	Me	H	H	56	80		
<u>35c</u>	Ph	H	H	Me	57	80		
<u>35d</u>	Me	H	Me	H	31	42		
<u>35e</u>	Me	H	H	Me	27	48		
<u>35a</u> ^{d)}	Ph	H	H	H		48	7.4	3.2

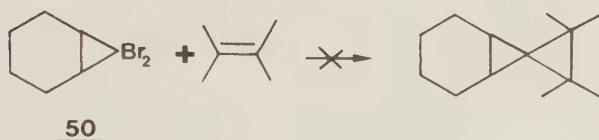
- a) an isolierten Verbindungen
 b) Bestimmung durch GC mit Biphenyl (für 37a-c), bzw. iso-Octan (für 37d,e) als internem Standard.
 c) Wie b), jedoch mit 2-Butin.
 d) Reaktion unter Zusatz von 12-Krone-4.

Die Additionen von 11 an cis- und trans-2-Buten (35d,e) erfolgen stereospezifisch. 11 zeigt also ein Verhalten, wie es von Singulett-Carbenen erwartet wird²³⁾.

In Gegenwart des Kronenethers 12-Krone-4 wird die Ausbeute des Additionsproduktes 37a um nahezu die Hälfte reduziert, während die Ausbeuten der Kohlenwasserstoffe 12 und 13 mehr als verdoppelt werden. Diese signifikanten

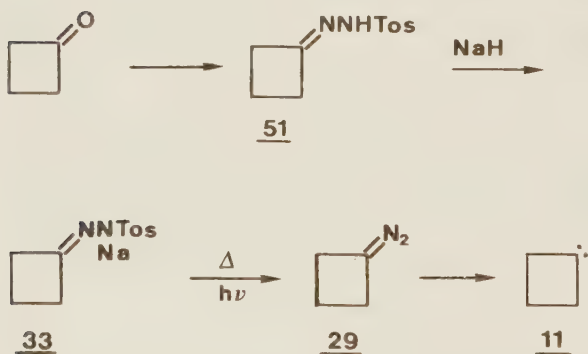
Unterschiede können dafür sprechen, daß im Vergleich zu "freien" Carbenen die mögliche Stabilisierung von 11 (Carbenoid) durch Komplexierung zu einer Begünstigung von intermolekularen Additionsreaktionen führt.

Bei der Reaktion von 34 mit Methyllithium in Gegenwart von Tetramethylethylen 35f wurde kein Additionsprodukt 37f gefunden (Nachweisgrenze 1.6% gegen Tetralin als internen Standard). Dies ist zunächst erstaunlich, wird doch von 11 ein elektrophiles Verhalten erwartet. Die Ursache könnten sterische Effekte sein. Das aus 7,7-Dibromnorcaran (50) erhaltene Cyclopropyliden addiert ebenfalls nicht an Tetramethylethylen. Dies wird von den Autoren auf sterische Einflüsse zurückgeführt⁴⁹⁾.



3.1.2 Darstellung und Thermolysen des Natriumsalzes von Cyclobutanontosylhydrazon (33)

Zur Erzeugung von Cyclobutylidenen aus den Tosylhydrazon-Natriumsalzen^{34,35)} (Bamford-Stevens-Reaktion)⁵⁰⁾ stehen grundsätzlich zwei Methoden zur Verfügung. Die Abspaltung des Tosylrestes kann photolytisch oder thermisch erfolgen²²⁾. Die thermische Zersetzung des Natriumsalzes 33^{34,35)} ermöglicht die Bildung "freier Carbene" unter Ausschaltung von Lösungsmiteleinflüssen. Als Zwischenstufe wird die Diazoverbindung 29 durchlaufen. Geeignete Blitzpyrolyseapparaturen ermöglichen kurze Kontaktzeiten und kurze Wegstrecken vom Pyrolysekolben zur Kühlfalle.

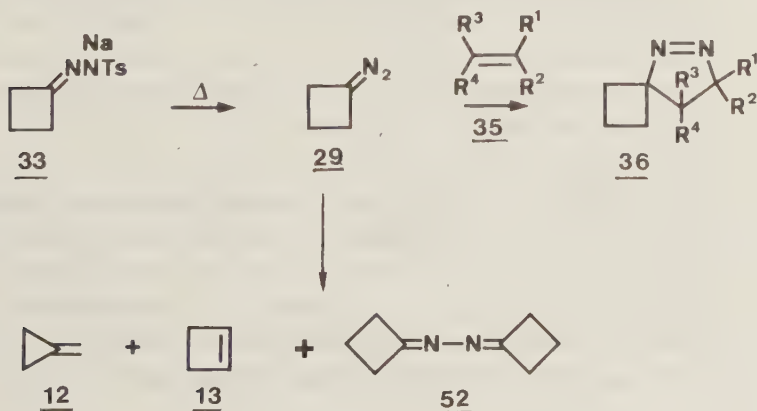


Die Umsetzung von Cyclobutanon mit p-Toluolsulfonsäurehydrazid in abs. Ethanol ergibt in 90% Ausbeute Cyclobutanontosylhydrazon (51)³⁴⁾. Die Darstellung des Natriumsalzes 33 erfolgt mit Natriumhydridsuspension unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß in der Dry Box (83%)^{35,51)}.

Das trockene Natriumsalz 33 wird in einer Blitzpyrolyseapparatur (10^{-4} – 10^{-3} Torr) auf die Glasoberfläche eines beheizten Pyrolysekolbens (140 – 330°C) gerieselt und die Produkte bei laufender Vakuumpumpe auf der Oberfläche eines Kühlfingers (-273°C) kondensiert^{20,52}).

Zur IR-spektroskopischen Charakterisierung der intermediären Diazoverbindung 29 wird zuvor Tetrachlorkohlensstoff auf den Kühlfinger kondensiert. Die Pyrolyse von 33 bei 140 – $160^{\circ}\text{C}/\text{ca. } 10^{-4}$ Torr führt zu dem hellroten 29, das anhand seiner IR-Bande bei 2030 cm^{-1} (ν_{CN_2})⁴³ identifiziert wurde. Beim Aufwärmen auf Raumtemperatur verschwindet die rote Farbe in wenigen Minuten, gleichzeitig nimmt die IR-Bande in ihrer Intensität rasch ab. Als Folgeprodukte werden Azin 52 zu 12% (gegen Biphenyl als internen Standard), sowie 18.6% 12 und 3.7% 13 (gegen 2-Butin als internen Standard) gebildet.

Zur Durchführung der intermolekularen Chemie wird der Kühlfinger vor und nach der Pyrolyse von 33 jeweils mit einer Schicht des Alkens 35 beschichtet. Nach Erwärmung auf Raumtemperatur werden anschließend die flüchtigen Produkte umkondensiert. Die restlichen Reaktionsprodukte spült man mit Ether vom Kühlfinger ab.



Neben Azin 52, sowie den Kohlenwasserstoffen 12 und 13 wird Dihydro-3H-pyrazol 36 gefunden, das Produkt der 1,3-dipolaren Cycloaddition von 29 und 35. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Tabelle 2:

Edukte	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Ausbeuten (%)			
					<u>36</u> ^{a)}	<u>12</u> ^{b)}	<u>13</u> ^{b)}	<u>52</u> ^{a)}
-						18.6	3.7	12
<u>35a</u>	Ph	H	H	H	11.0	17.4	3.1	5
<u>35b</u>	Ph	Me	H	H	4.5	11.3	2.4	16
<u>35c</u>	Ph	H	H	Me	0.3	9.3	1.7	2.5

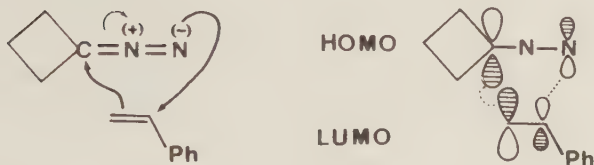
- a) Bestimmung durch GC mit Biphenyl als internem Standard. Bei der GC (80m OV 101, 180°C Säulentemp., Inj. 220°C) zerfällt 36 vollständig zu 37.
 b) Wie a), jedoch mit 2-Butin.

Durch analytische HPLC (im Gaschromatogramm werden 36 und 37 nicht getrennt^{a)}) konnte gezeigt werden, daß bei der Reaktion von 33 mit Styrol (35a) auch bei Pyrolysetemperaturen von 200°C und 330°C kein Spiro [2.3] hexan 36a gebildet wird.

Offenbar geht das "freie" Cyclobutyliden (11) im Unterschied zum Carbenoid 11 keine intermolekularen Additionsreaktionen ein. Die Bildung von 20.5% der intramolekularen Reaktionsprodukte 12 und 13 ist auf das Durchlaufen des "freien Carbens" 11 als Zwischenstufe zurückzuführen. Somit wird der Reaktionsverlauf nicht allein durch die 1,3-dipolare Cycloaddition der Diazoverbindung 29 und Styrol be-

stimmt. Gründe für dieses abweichende Verhalten können in der unterschiedlichen Zwischenstufe (Diazoverbindung 29, bzw. durch Komplexierung stabilisiertes Carbenoid 11) liegen.

Die Bildung der 4,5-Dihydro-3H-pyrazole 36 steht in Einklang mit einem regioselektiven Reaktionsverlauf⁵³⁾. Die 1,3-dipolare Cycloaddition kann als Dipol-HOMO-kontrollierte Cycloaddition beschrieben werden.

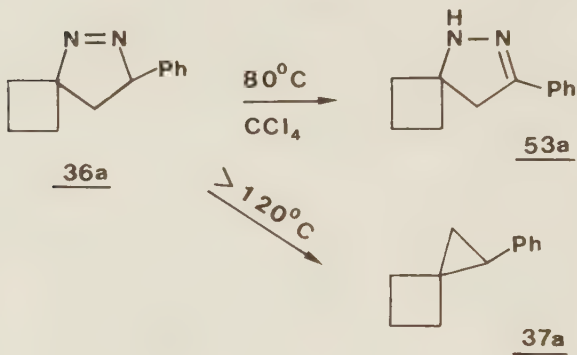


Styrol und seine Derivate sind gute Dipolarophile, da durch die Phenylgruppe das Energie-Niveau des LUMO im Vergleich zu Ethylen (und Derivaten mit elektronen-drückenden Substituenten) gesenkt wird⁵³⁾.

Aus Tabelle 2 ist ersichtlich, daß auch sterische Faktoren einen Einfluß auf den Reaktionsverlauf ausüben. Schon die trans-ständige Methylgruppe in 35c führt offenbar zu einer sterischen Hinderung, so daß die Reaktion zu 36c nahezu ausbleibt. Auch mit den Olefinen Tetramethylethylen 35f und Tetrachlorethylen 35g werden keine Additionsprodukte (Nachweisgrenze: 2%) gefunden.

36a ist bei Raumtemperatur über längere Zeit stabil, zerfällt aber bei Temperaturen $> 120^{\circ}\text{C}$ unter Abspaltung

von Stickstoff zu 37a. In CCl_4 lagert sich 36a innerhalb von 10 min. bei 80°C in das 4,5-Dihydro-1H-pyrazol 53a um.



3.1.3 Photolysen des Natriumsalzes von Cyclobutanon- tosylhydrazon (33)

Das Natriumsalz 33 wird in Ether in Gegenwart eines Olefins 35 zwei Tage belichtet (Philips HPK 125W). Diese lange Photolysedauer ist erforderlich, da 33 in Ether schwerlöslich ist. Bei längerer Belichtung werden geringere Ausbeuten erhalten (siehe Tabelle 8).

Tabelle 3:

Edukte	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Ausbeute an <u>37</u> (%) ^{a)}
<u>35a</u>	Ph	H	H	H	35
<u>35b</u>	Ph	Me	H	H	11
<u>35c</u>	Ph	H	H	Me	0.2

a) Bestimmung durch GC mit Biphenyl als internem Standard

Die Analyse von 12 und 13 entfiel, da beide Kohlenwasserstoffe während der Photolyse entweichen.

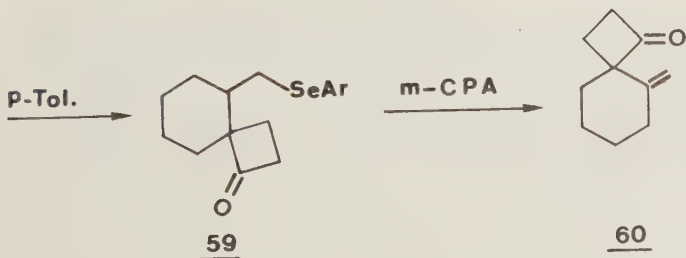
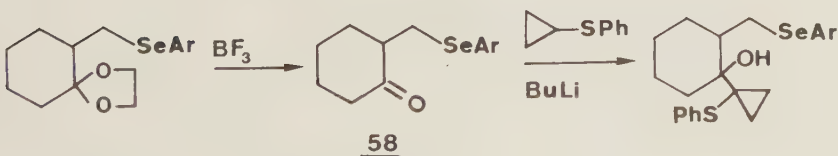
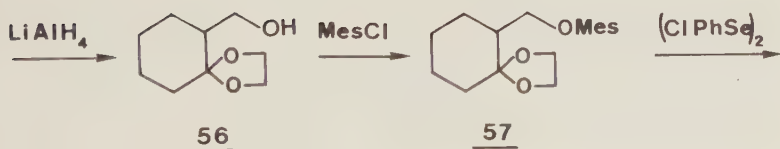
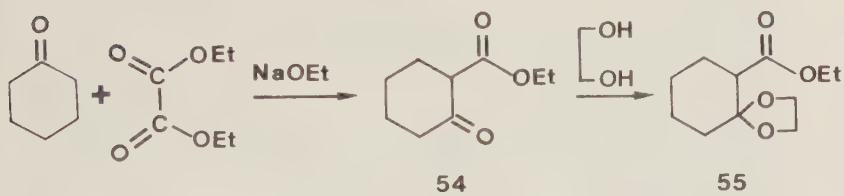
Anhand der Spiro[2.3]hexane 37 läßt sich nicht erkennen, ob Cyclobutyliden (11) sich als Zwischenstufe intermolekular an die Olefine 35 addiert hat, oder ob die Produktbildung durch 1,3-dipolare Cycloaddition der Diazoverbindung 29 zu 36 und dessen nachfolgende Stickstoffabspaltung erfolgt ist. Die Photolyse von 4,5-Dihydro-3H-pyrazol 36a in Ether (20 min) führt zu 37a in 83% Ausbeute. Daß wie bei der Pyrolyse des Natriumsalzes 33 als gemeinsame Zwischenstufe 36 durchlaufen wird, kann aus den vergleichbaren Ausbeuten an 37a-c bei der Photolyse und der Pyrolyse geschlossen werden.

Die Photolyse von 33 mit Tetramethylethylen 35f und mit Tetrachlorethylen 35g in Ether läßt im Gaschromatogramm keine Produkte erkennen, die nicht auch bei der Photolyse der Olefine ohne 33 ("Blindversuch") gebildet werden.

3.2 Erzeugung und Reaktionen von 5-Methylenspiro[3.5]non-1-yliden (40)

3.2.1 Darstellung des Natriumsalzes von 5-Methylenspiro[3.5]nonan-1-on-tosylhydrazon (62)

Die Synthese von 5-Methylenspiro[3.5]nonan-1-on (60) wurde 1982 von Gadwood und Lett beschrieben⁵⁴⁾.

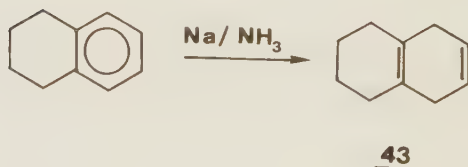


Ausgehend von Cyclohexanon und Ethyloxalat wird der Ester 54 erhalten (11%)⁵⁵⁾. Acetalisierung mit Ethylen-glykol führt zu 55 (88%)⁵⁶⁾, die Reduktion mit Lithium-alanat zum Alkohol 56 (89%)⁵⁶⁾. Das Mesylat 57 (87%)⁵⁴⁾ wird mit Dichlordiphenyldiselenid⁵⁷⁾ und nachfolgender Abspaltung der Acetalgruppe in das Selenid 58 (58%)⁵⁴⁾ überführt. Nach Reaktion mit Cyclopropylphenylsulfid⁵⁸⁾ und Ringerweiterung erhält man die Spiroverbindung 59 (44%)⁵⁴⁾. Die exo-Methylen-Gruppe wird eingeführt durch Reaktion von 59 mit m-Chlorperbenzoesäure (m-CPA). 60 wird mit 41% Ausbeute erhalten⁵⁴⁾.

60 wird mit Tosylhydrazid in das entsprechende Tosyl-hydrazon 61 (51%) übergeführt. Das luftempfindliche Natriumsalz 62 wird erhalten durch Reaktion mit Natrium-hydrid (80%).

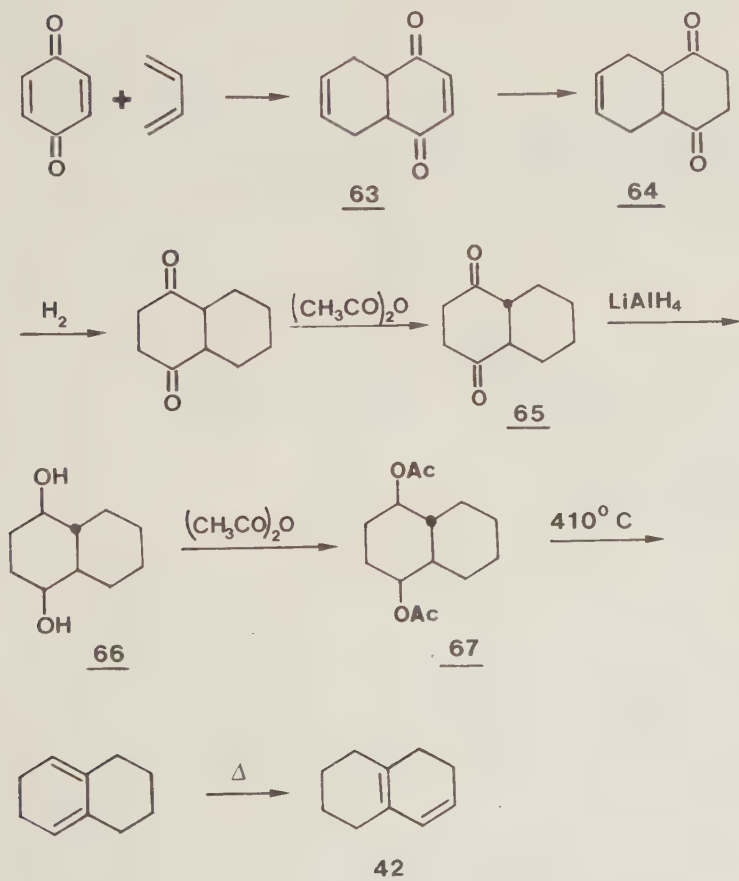
3.2.2 Darstellung von Vergleichssubstanzen

Als Folgeprodukte der Carben-Carben-Umlagerung 40 → 41 sollten die beiden Dihydotetraline 42 und 43 entstehen (s.S. 14). 43 erhält man durch Birch-Reduktion von Tetra-lin mit Na/ NH₃⁵⁹⁾.

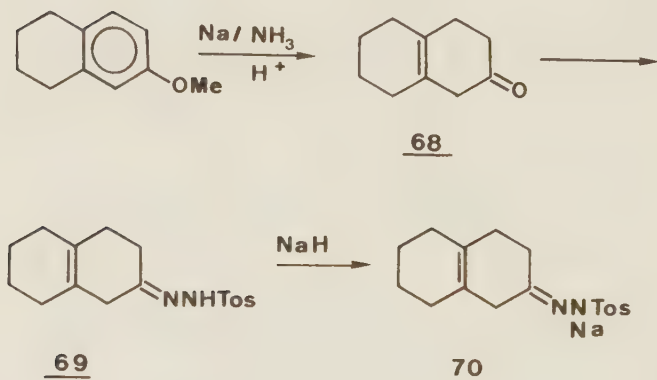


Die Synthese von 42 geht aus von p-Benzochinon. Durch Reaktion mit Butadien erhält man das Diels-Alder-Addukt 63 (32%)⁶⁰⁾. Reduktion mit Zink führt zu 64 (46%)⁶¹⁾. Die C-C-Doppelbindung in 64 wird mit Wasserstoff katalytisch hydriert. Die Ausbeute an dem resultierenden

Isomerengemisch beträgt 49%⁶¹⁾. Durch Kochen mit Acetanhydrid wird das trans-Isomere angereichert (30%)⁶²⁾. Das Diketon 65 wird mit Lithiumalanat zum Diol 66 (79%⁶²⁾) reduziert. 66 führt durch Reaktion mit Acetanhydrid zum Diacetat 67 (58%)⁶⁴⁾. Flow-Pyrolyse von 67 bei 410°C ergibt als Hauptprodukt 42⁶⁴⁾.



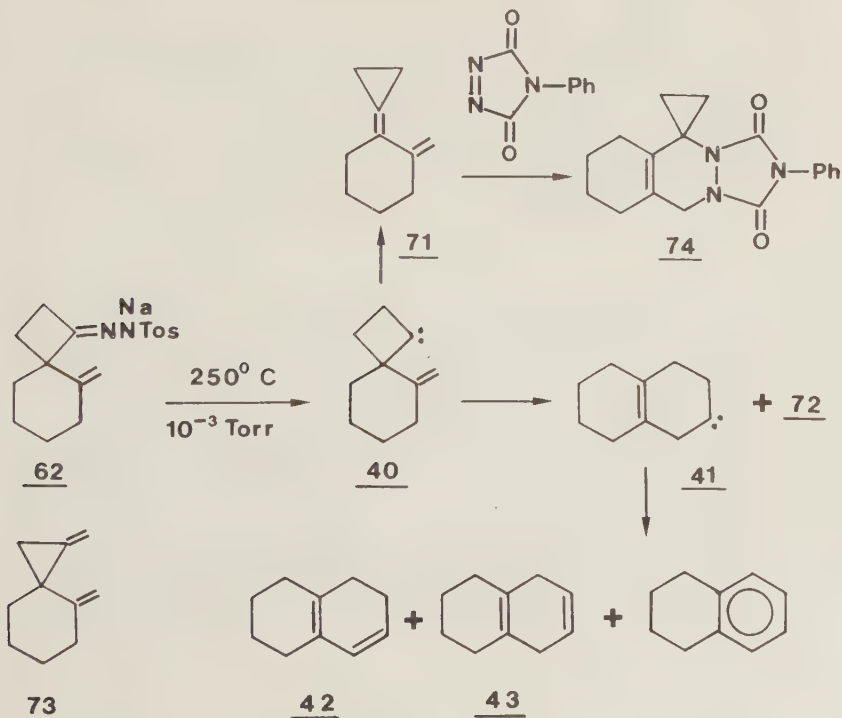
Das umgelagerte Carben 41 kann auch auf direktem Wege aus dem Tosylhydrazon-Natriumsalz 70 generiert werden. Keton 68 wird durch Birch-Reduktion von Methoxytetralin mit Na/NH_3 und nachfolgender Hydrolyse in 18% Ausbeute erhalten ³⁶⁶⁾. Reaktion mit Tosylhydrazid ergibt das Tosylhydrazon 69 (29%). Nach Zugabe von Natriumhydrid fällt das Natriumsalz 70 aus (62%).



3.2.3 Pyrolyse des Natriumsalzes von 5-Methylenspiro-
[3.5] nonan-1-on-tosylhydrazon (62)

Die Pyrolyse des Natriumsalzes 62 bei $250^{\circ}\text{C}/10^{-3}$ Torr ergibt eine farblose Flüssigkeit in 35% Ausbeute. Als eindeutiges Hauptprodukt (57.5% rel. Ausb., 20.1% abs. Ausb.) konnte 71, das Produkt einer Cyclobutyliden-Methylen cyclopropan-Umlagerung, gaschromatographisch abgetrennt werden.

42 und 43, die erwarteten Folgeprodukte der Carben-Carben-Umlagerung 40 $\rightarrow$ 41, konnten durch Vergleich mit den gaschromatographischen Retentionszeiten authentischer Proben bestimmt werden. Das mitentstandene Tetralin ist offenbar das Produkt der katalytischen Aromatisierung von 42 und 43. Diese drei Verbindungen werden mit einer relativen Ausbeute von 4.4% gebildet (abs. Ausbeute: 1.6%).



Die Struktur von Verbindung 72 konnte nicht aufgeklärt werden. Durch präparative Gaschromatographie wurde nur eine Reinheit von 80% (GC) erzielt. Mit anderen Abtrennungungsverfahren (HPLC, DC) konnte weder 71 noch 72 zurückgewonnen werden.

Tabelle 4:

Ret. Zeit (s) ^{a)}	1156	1198	1255	1354	1378	1503	1568
Zuordnung	x)	<u>71</u>	<u>72</u>	x)	<u>42</u>	Tetralin	<u>43</u>
Ausbeute (%) ^{b)}	2.0	57.5	11.9	4.0	2.4	1.3	0.7
Ausbeute (%) ^{c)}	0.7	20.1	4.2	1.4	0.84	0.46	0.25

a) 80m OV 101, 110°C, Peaks > 1% (Integratorausdruck) und > 1000s

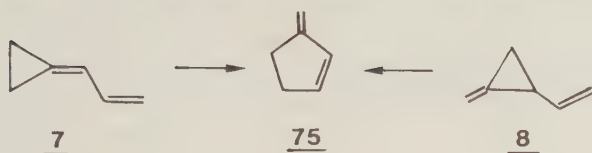
b) rel. Ausbeute (Integratorausdruck)

c) abs. Ausbeute (re. Ausbeute bezogen auf die Ausbeute an Kondensat)

x) keine Zuordnung

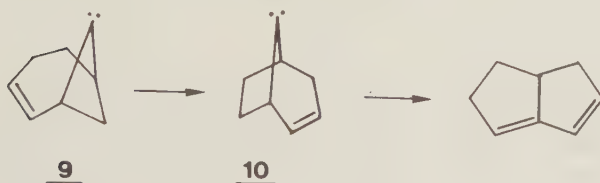
Der Ablauf der Carben-Carben-Umlagerung ist in dem spiroverknüpften 2-Vinylcyclobutyliden 40 nur von untergeordneter Bedeutung. Als Hauptprodukt wird 71, das Produkt einer Cyclobutyliden-Methylencyclopropan-Umlagerung, gebildet. Die Umlagerung könnte auch zu 73 führen. In 71 ist eine Allylidencyclopropaneinheit (7) inkorporiert, in 73 eine 1-Vinyl-2-methylencyclopropan-Einheit (8). Für die Umlagerungen von 7 und von 8 zu 3-Methylencyclopent-1-en (75) wurden Aktivierungsenergien von 37.0⁶⁷⁾, bzw. 25.8 kcal/mol⁶⁸⁾ bestimmt. Die Umlagerung 8 → 75

läuft demnach um ca. 11 kcal/mol leichter ab.



Die Übertragung dieser Ergebnisse auf entsprechende Umlagerungen von 71 und 73 macht verständlich, warum 73 im Gegensatz zum isolierten 71 bereits unter den Bedingungen der Blitzpyrolyse ($250^{\circ}\text{C}/10^{-3}$ Torr) weiterreagieren kann. Bei der unbekannten Substanz 72 könnte es sich demnach um die 75 entsprechende anellierte Verbindung handeln.

Allylidencyclopropan (7) wird in der Literatur als empfindlich gegenüber Sauerstoff und als thermisch instabil beschrieben⁶⁹⁾. 71 ist unter Argon bei -20°C über längere Zeit stabil, bei Raumtemperatur nur wenige Stunden. Mit N-Phenyl-triazolindion geht es die Diels-Alder-Reaktion ein unter Bildung des stabilen Adduktes 74.



Die im System 40 gefundenen Ergebnisse sind vergleichbar mit den von Brinker und König im System 9 beschriebenen Umlagerungen^{20,21)}. Auch hier überwiegen die Produkte der

Cyclobutyliden-Methylencyclopropan-Umlagerungen (ca. 65%), die eine noch höhere Ringspannung als 71 und 73 aufweisen. Bei der Umlagerung 9 $\rightarrow$ 10 wird den Abschätzungen zufolge die Ringspannung um 28 kcal/mol abgebaut. Dieser große Spannungsabbau im Vergleich zum Verlust an Ringspannung bei der Carben-Carben-Umlagerung 40 $\rightarrow$ 41 könnte ein Grund für den höheren Anteil der Carben-Carben-Umlagerung (ca. 10%) als im spiroverknüpften System 40 (4.4%) sein.

Nach Modellbetrachtungen scheinen konformative Unterschiede zwischen den Systemen 40 und 38 nicht allein für die unterschiedliche Bereitschaft Carben-Carben-Umlagerungen mit 1,3-C-Verschiebungen einzugehen, verantwortlich zu sein.



38



40

Ein stärkerer Einfluß sollte auf die unterschiedlichen Generierungsmethoden (metallorganisch bei 38 versus Erzeugung über die Diazoverbindung bei 40) zurückzuführen sein. Die Ergebnisse im ersten Teil dieser Arbeit haben gezeigt, daß "freie" Cyclobutylidene die vermutlich schneller ablaufende intramolekulare Cyclobutyliden-Methylencyclopropan-Umlagerung gegenüber intermolekularen Additionen bevorzugen. Dagegen geht das möglicherweise durch Komplexierung stabilisierte Carbenoid überwiegend Additionsreaktionen ein. Danach könnte man erwarten, daß ein auf metallorganischem Weg erzeugtes Carbenoid 40 zu einem größeren Teil zu den Produkten der intramolekularen Carben-Carben-Umlagerung 40 $\rightarrow$ 41 führt.

Die Reaktionsprodukte 71 und 72 wurden einzeln pyrolysiert ($250^{\circ}\text{C}/5 \cdot 10^{-2}$ Torr). In keinem Fall wurden die Kohlenwasserstoffe 42, 43 oder Tetralin gebildet.

Bei den Pyrolysen von 42 und 43 konnte keine Bildung von Tetralin als thermisches Folgeprodukt beobachtet werden^{§)}.

§) Die Ergebnisse der Pyrolysen von 71, 72, 42 und 43 und dem Natriumsalz 62 sind nicht direkt vergleichbar, da verschiedene Pyrolysemethoden verwendet wurden. Das Natriumsalz 62 wurde in festem Zustand auf der Oberfläche eines beheizten Pyrolysekolbens zersetzt. Die Flüssigkeiten 71, 72, 42 und 43 wurden dagegen in einer Flow-Pyrolyse auf ein mit Raschigringen gefülltes beheiztes Quarzrohr gegeben.

3.2.4 Pyrolyse des Natriumsalzes von 2-Oxo-1,2,3,4,5,6,7,8-octahydro-naphthalin-2-on-tosylhydrazon (70)

Das umgelagerte Carben 41 kann auch auf direktem Wege erzeugt werden. Die Pyrolyse des Natriumsalzes 70 bei $250^{\circ}\text{C}/10^{-3}$ Torr führt mit 20% Ausbeute ebenfalls zur Bildung von 42 und 43, sowie von Tetralin.

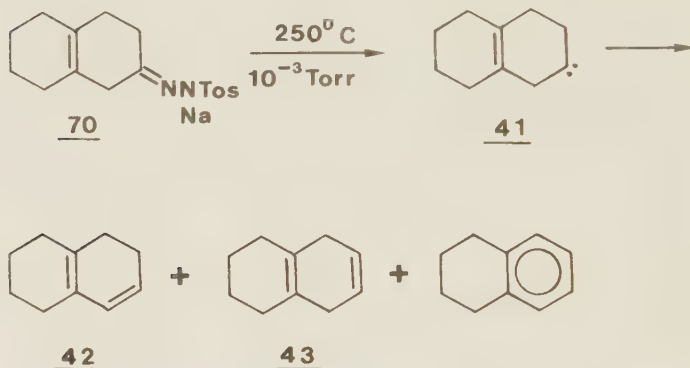


Tabelle 5:

Produkt	<u>42</u>	<u>43</u>	Tetralin
rel. Ausbeute (%) ^{a)}	41.9	21.7	11.2
abs. Ausbeute (%) ^{b)}	6.1	3.3	1.8

a) Integratordruck

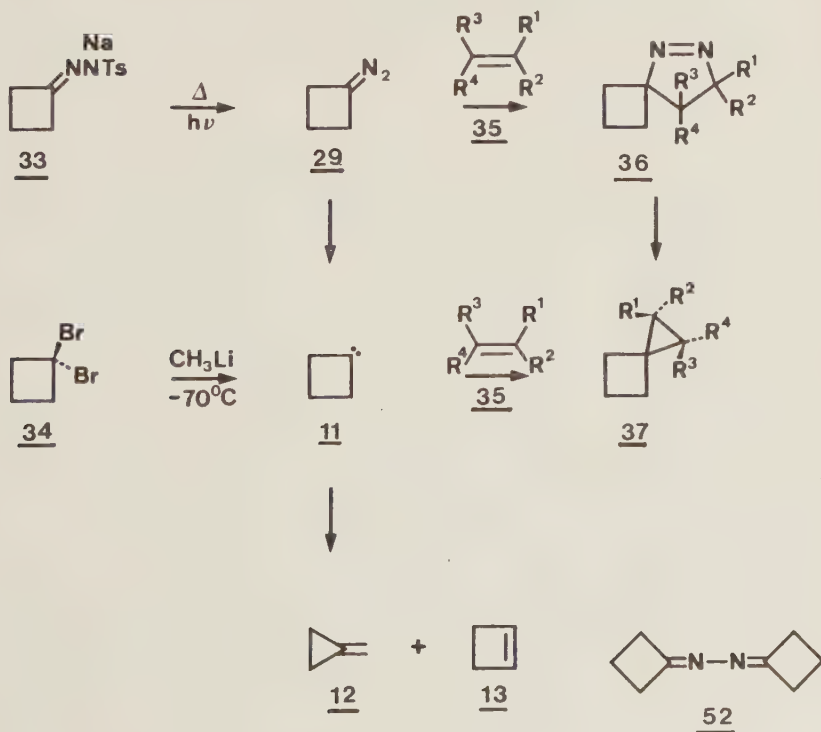
b) Bestimmung durch GC mit Naphthalin als internem Standard.

Beim Vergleich mit der Pyrolyse von 62 (s. Tabelle 4) läßt sich erkennen, daß wie erwartet in beiden Fällen bevorzugt das konjugierte Dien 42 durch 1,2-H-Verschiebung aus 41 gebildet wird.

4. Zusammenfassung

4.1 Intermolekulare Reaktionen von Cyclobutylidenen

Durch Reaktion von 1,1-Dibromcyclobutan (34) mit Methyllithium in Gegenwart substituierter Olefine (35) gelangen erste intermolekulare Additionen von Cyclobutylidenen (Carbenoid) (11). Diese neuartige $C_4 + C_2$ -Verknüpfung ermöglicht den Aufbau spezifisch substituierter Spiro[2.3]hexane, die bisher nicht bekannt waren, oder nur durch aufwendigere Synthesen erhältlich sind⁴⁵⁾. Die konkurrierenden intramolekularen Reaktionen zu 12 und 13 laufen nur noch in untergeordnetem Ausmaß ab.



Die Additionen von 11 an cis- und trans-2-Buten 35d,e erfolgen stereospezifisch. Die Ergebnisse sind in Tabelle 6 zusammengefaßt⁷⁰⁾.

Bei der Pyrolyse des Natriumsalzes von Cyclobutanon-tosylhydrazon (33) werden keine Additionsprodukte von 11 an die Olefine 35 gefunden. Durch 1,3-dipolare Cycloaddition von Diazocyclobutan (29) und den Styrolen 35a-c werden die 4,5-Dihydro-3H-pyrazole 36a-c gebildet. Die Reaktion erfolgt regioselektiv.

Die Photolyse von 33 in Gegenwart der Olefine 35a-c führt ebenfalls zur Bildung von Spiro[2.3]hexanen.

Es kann nicht entschieden werden, ob als Zwischenstufe das Carben 11 oder die Diazoverbindung 29 durchlaufen wird, da 36 bereits bei der Photolyse unter Stickstoff-Abspaltung in 37 übergeht.

Tabelle 6:

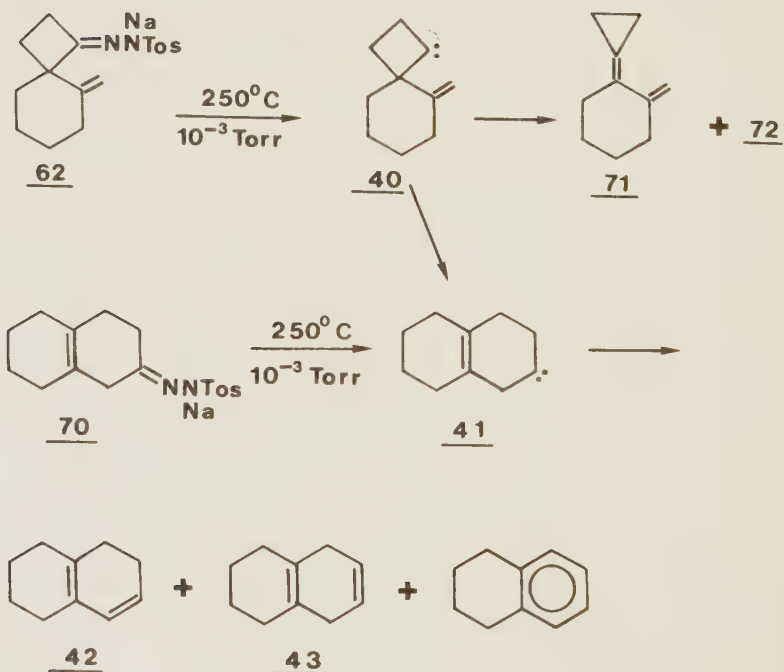
Edukte	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Ausbeuten (%)				
					<u>37</u> ^{a)}	<u>12</u> ^{b)}	<u>13</u> ^{b)}	<u>36</u> ^{d)}	<u>52</u> ^{c,e)}
<u>29</u> <u>35a</u>	Ph	H	H	H		17.4	3.1	11.0	5
<u>29</u> <u>35b</u>	Ph	Me	H	H		11.3	2.4	4.5	16
<u>29</u> <u>35c</u>	Ph	H	H	Me		9.3	1.7	0.3	2.5
<u>33</u> <u>35a</u>	Ph	H	H	H	<u>35</u> ^{c)}				
<u>33</u> <u>35b</u>	Ph	Me	H	H	<u>11</u> ^{c)}				
<u>33</u> <u>35c</u>	Ph	H	H	Me	<u>0.2</u> ^{c)}				
<u>34</u> <u>35a</u>	Ph	H	H	H	55	3.7	0.5		
<u>34</u> <u>35b</u>	Ph	Me	H	H	56				
<u>34</u> <u>35c</u>	Ph	H	H	Me	57				
<u>34</u> <u>35d</u>	Me	H	Me	H	31				
<u>34</u> <u>35e</u>	Me	H	H	Me	27				

- a) An isolierten Verbindungen.
- b) Bestimmung durch GC mit 2-Butin als internem Standard.
- c) Wie b), jedoch mit Biphenyl.
- d) Bei der GC (Temp.: Säule 180°C , Inj. 220°C) zerfällt 36 vollständig zu 37.
- e) Bezogen auf eine "monomere" Cyclobutan-Einheit.

4.2 Intramolekulare Reaktionen von Cyclobutylidenen

Ein weiteres Ziel dieser Arbeit war es zu untersuchen, ob 5-Methylenspiro[3.5]nonan-1-yliden (40) eine Carben-Carben-Umlagerung mit 1,3-Kohlenstoffverschiebung eingeht.

Als eindeutiges Hauptprodukt entsteht bei der Pyrolyse des Natriumsalzes 62 durch Cyclobutyliden-Methylencyclopropan-Umlagerung 71 mit einer relativen Ausbeute von 57.5%. Die Dihydrotetraline 42 und 43, sowie Tetralin werden insgesamt zu 4.4% gebildet.



42, 43, sowie Tetralin werden aus dem Carben 41 gebildet, das auch auf unabhängigem Weg erzeugt wurde. Durch Pyrolyseversuche von 71 und 72 kann ausgeschlossen werden, daß es sich um thermische Umlagerungsprodukte handelt. Die Bildung von 42, 43 und Tetralin spricht für den Ablauf einer Carben-Carben-Umlagerung 40 $\rightarrow$ 41. Damit ist ein weiteres Beispiel gefunden für die Möglichkeit von 2-Vinylcyclobutylidenen, Carben-Carben-Umlagerungen einzugehen. Allerdings überwiegen auch im System 40 die konkurrierenden Reaktionen.

5. Experimenteller Teil

Allgemeines

1. Analytische Gaschromatographie

Gerät: Perkin-Elmer F-20
Trärgas: Stickstoff, Eingangsdruck 0.3- 2.4 bar,
Durchfluß ca. 1ml/min
Detektor: Flammenionisationsdetektor
Injektortemp.: 20-50°C über Säulentemp.
Säulen: Glaskapillarsäulen, Durchmesser 0.20-
0.38 mm
Integrator: Dialog 308 Computing Integrator

Die Identifizierung der Produkte erfolgt durch Vergleich mit den Retentionszeiten authentischer Proben.

2. Präparative Gaschromatographie

Geräte: Varian Aerograph 90-P und 920
Trärgas: Helium oder Stickstoff, der Durchfluß wird
bei den einzelnen Trennproblemen angegeben.
Detektor: Wärmeleitfähigkeitsdetektor
Säulen: gepackte Glassäulen, Durchmesser 6 mm
Injektortemp.: 20- 30°C über Säulentemp.

Retentionszeiten sind angegeben in Minuten von der Einspritzung bis zum Beginn des Peaks.

3. Hochdruckflüssigkeitschromatographie (HPLC)

Gerät: LDC Milton Roy
Detektor: Waters Associates Differential Refraktometer R 401

Säule: Kieselgel Si 60-5 μm (Machery- Nagel),
25 $\times$ 1.5 cm Stahlsäule, selbst angefertigt
Lösungsmittel: getrocknete und entgaste Ether/ Hexan und
Ether/ n-Pentan-Gemische
Durchfluß: zwischen 5 und 12 ml/min
Druck: ca. 13 bar

4. Flash- Chromatographie ("Low bar Chromatographie")

Detektor: Bischoff Differential Refraktometer LCD 202
Durchfluß: ca. 12 ml/min
Säulen: gepackte Glassäulen, Durchmesser 30 $\times$ 3 cm,
Kieselgel 60 (Korngröße 0.040- 0.063 mm),
Firma Merck

5. Infrarotspektroskopie (IR)

Gerät: Perkin- Elmer Gitterspektrometer 257
Bereich: 625- 4000 cm^{-1}

Es sind jeweils die intensivsten Banden und solche, die für die betreffende Molekülstruktur besonders charakteristisch sind, angegeben. Form und Intensität der Banden werden nicht gekennzeichnet.

6. ^1H - Kernresonanzspektroskopie (^1H -NMR)

Geräte: Varian T-60 und EM-360 (beide 60 MHz)
Bruker WP-80 (80 MHz)
Bruker WP-250 (250 MHz)
Bruker AM-400 (400 MHz)

Die chemischen Verschiebungen sind in δ - Werten bezogen auf Tetramethylsilan (TMS) als inneren Standard angegeben. Die Signalformen werden durch folgende Abkürzungen

klassifiziert: s= Singulett, d= Dublett, t= Triplett, q= Quartett, quint= Quintett, m= Multiplett, br= breit, dd= dublettisiertes Dublett.

7. ^{13}C - Kernresonanzspektroskopie (^{13}C -NMR)

Geräte: Bruker WP-250 (62.9 MHz)
Bruker AM-400 (100 MHz)

Die Spektren wurden für Verbindungen mit natürlichem ^{13}C -Gehalt aufgenommen. Die Angaben der Signalformen (Abkürzungen wie unter 6.) beziehen sich auf die Multiplizität der Signale im "off-resonance"-Spektrum (^{13}C - ^1H -Kopplung).

8. Massenspektrometrie (MS)

Gerät: Varian MAT CH 5

Es werden nur Peaks aufgeführt, die größer als 10% des Basispeaks sind (Ausnahmen: charakteristische Fragment-Peaks).

9. Elementaranalysen (EA)

Die Elementaranalysen wurden vom Mikroanalytischen Laboratorium Ilse Beetz, 8640 Kronach, ausgeführt.

10. Schmelz- und Siedepunkte (Smp., Kp.)

Die Schmelz- und Siedepunkte der beschriebenen Verbindungen sind nicht korrigiert. Es wurde eine Schmelzpunktbestimmungsapparatur nach Dr. Tottoli (Firma Büchi) verwendet.

Cyclopropanmethanol (44)⁴⁷⁾

In einem 1 l Dreihalskolben mit KPG- Rührer, Rückfluß-Kühler und Tropftrichter werden zu 14.25 g (0.37 mol) Lithiumalanat in 350 ml abs. Ether bei Raumtemp. 25.95 g (0.30 mol) Cyclopropancarbonsäure in 250 ml abs. Ether innerhalb 1 h zugetropft. Nach einer Stunde Rühren wird das überschüssige Lithiumalanat durch vorsichtige Zugabe von Wasser (exotherm!) vernichtet, bis keine H_2 -Entwicklung mehr beobachtet wird. Die organische Phase wird abdekantiert und der Rückstand zweimal mit je 100 ml Ether extrahiert. Nach Trocknen über $MgSO_4$ wird die Hauptmenge Ether am Rotationsverdampfer abgezogen und der Rückstand destilliert.

Ausb.: 15.4 g (0.21 mol), entspricht 71%

Kp.: $35^{\circ}C$ / 12 Torr

Cyclobutanol (45)⁴⁷⁾

Zu einer gerührten Lösung von 200 ml H_2O und 15.3 ml konz. HCl werden 15.4 g (0.21 mol) 44 zugegeben. Nach 3 h Erhitzen unter Rückfluß läßt man auf Raumtemp. abkühlen und neutralisiert zuerst mit 6.4 g einer wäbr. Lösung von NaOH, dann mit einer wäbr. Lösung von $NaHCO_3$. Die wäbr. Phase wird mit NaCl gesättigt und 3 mal mit je 100 ml Ether extrahiert. Nach Trocknen über $MgSO_4$ wird die Hauptmenge Ether am Rotationsverdampfer abgezogen und der Rückstand destilliert.

Kp.: $30-40^{\circ}C$ / 13 Torr (Lit.⁴⁷⁾: $123-124^{\circ}C$)

Ausb.: 11.26 g (0.16 mol), entspricht 74% (Lit.⁴⁷⁾: 90-92%)

Tosyloxycyclobutan (46)⁴⁷⁾

In einem 250 ml Zweihalskolben mit KPG- Rührer und Trockenrohr werden 7.26 g (0.10 mol) 45 und 21 g Tosylchlorid (0.11

mol) in 100 ml trockenem Pyridin 48 h bei 0° C gerührt (Eisbadkühlung). Anschließend wird die Mischung auf 100 ml Eis geschüttet und 4 mal mit je 100 ml Methylenchlorid extrahiert. Die vereinigten org. Phasen werden über MgSO_4 getrocknet, die Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abgezogen und der Rückstand noch 3 h dem Ölpumpenvakuum (10^{-2} Torr) ausgesetzt.

Ausb.: 20.9 g (92 mmol), entspricht 92% (Lit.⁴⁷⁾: 90%)

Cyclobuten (13)⁴⁷⁾

In einem 500 ml Dreihalskolben mit Gaseinleitungsrohr und Tropftrichter werden unter Rühren 20.9 g (92 mmol) 46 in 50 ml abs. DMSO innerhalb von 10`min zu einer auf 70° C erwärmten Mischung von 25.9 g (0.23 mol) Kalium-t-butanolat in 200 ml abs. DMSO getropft. Unter einem schwachen Ar- Strom (ca. 2 Blasen/s) läßt man 2 h bei 70° C rühren. Das entstehende Cyclobuten wird in einer auf -70° C (Aceton/ Trocken- eis) gekühlten Kühlfalle kondensiert.

trans-1,2-Dibromcyclobutan (47)^{51,71)}

Anschließend wird die Kühlfalle mit dem Cyclobuten bis auf -10° C erwärmt und eine Lösung von Brom in CHCl_3 (Gehalt: 13g Brom in 100 ml CHCl_3) zugetropft, bis die Farbe des Reaktionsgemisches gelblich bleibt. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer weitgehend abgezogen und der Rückstand mit 30 ml einer 25% igen etherischen Dimethylaminlösung über Nacht stehengelassen. Die wäßr. Phase wird 3 mal mit je 50 ml Ether extrahiert. Die vereinigten org. Phasen werden über MgSO_4 getrocknet, der Ether am Rotationsverdampfer abgezogen und das Rohprodukt destilliert.

Kp.: 60-65° C/ 15 Torr

Ausb.: 11 g (0.05 mol), entspricht 56% (bezogen auf 46)

1-Bromcyclobuten (48)^{51,72)}

In einem 50 ml Rundkolben werden 11 g (0.05 mol) 47 und 18 g (0.32 mol) gepulvertes KOH (Kugelmühle) auf 120° C erhitzt und das gebildete 1-Bromcyclobuten (48) sofort abdestilliert.

Ausb.: 6.0 g (45 mmol), entspricht 87% (Lit.⁵¹⁾: 71-84%)

1,1-Dibromcyclobutan (34)^{51,71)}

2.0 g (15 mmol) 48 (bei größerem Ansatz erhält man geringere Ausbeuten) werden in einem 25 ml Kolben mit 7 ml 48% iger wärr. HBr (Riedel De Haen) versetzt. Nach 4 Tagen Rühren bei Raumtemp. wird 4 mal mit je 10 ml Ether extrahiert und die vereinigten org. Phasen mit 5 ml verd. wärr. NaHCO₃ und mit 10 ml Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen über MgSO₄ engt man am Rotationsverdampfer auf ein Volumen von 1-2 ml ein. 34 wird durch präp. GC von 48 und 47 abgetrennt.

GC- Beding.: 1.5 m 20% SE 30, 90° C, 150 ml N₂/ min

Ret.-Zeit: 15 min

GC- Reinheit: > 99%

Ausb.: 0.83 g (4 mmol), entspricht 26% (Lit.⁵¹)! 27%)

Reaktion von 1,1-Dibromcyclobutan (34) mit Methyllithium
in Gegenwart der Olefine 35

Typische Arbeitsvorschrift: In einem mit N₂ gespülten 50 ml Zweihalskolben mit Magnetrührstab, Septum und angeschlossener Kühlfalle (versehen mit 2 Teflon- Hähnen)

werden 1.07 g (5 mmol) 34 (97%ig), 2.1 g (20 mmol) Styrol (35a) und 5 ml abs. Ether vorgelegt. Zum Druckausgleich ist an die Kühlfalle ein mit N_2 gefüllter Luftballon angeschlossen. Der Kolben und die Kühlfalle werden auf $-70^\circ C$ (Aceton/ Trockeneis) gekühlt. Mit einer Spritze werden durch das Septum 6.8 ml (7.5 mmol) einer 1.1-molaren Lösung von Methyllithium/ LiBr in Ether zugetropft. Nach 1 h bei $-70^\circ C$ läßt man innerhalb von 3 h auf $0^\circ C$ erwärmen und kondensiert die niedrig siedenden Reaktionsprodukte 12 und 13 mit Hilfe eines Warmluft- Föns in die Kühlfalle um. Die Kühlfalle wird dann an eine Vakuumlinie angeschlossen und der Inhalt in einen Spitzkolben umkondensiert, der mit einem Septum verschlossen wird. Nach Einwaage von 2-Butin als internem Standard werden die Ausbeuten der niedrigsiedenden Reaktionsprodukte 12 und 13 gaschromatographisch bestimmt.

Ausbeuten: 12 entspricht 3.7%
13 entspricht 0.5%

Die nicht überkondensierten Reaktionsprodukte werden nach Hydrolyse mit 10 ml Wasser 3 mal mit je 30 ml Ether extrahiert. Nach Trocknen über $MgSO_4$ kann die Ausbeute des Adduktes 37a bestimmt werden:

- a) gaschromatographisch nach Einwaage von Biphenyl als internem Standard,
- b) gravimetrisch durch Abziehen von Styrol bei Raumtemp. (3 h, 10^{-2} Torr) und Kurzwegdestillation von 37a bei $80^\circ C$ / 10^{-2} Torr.

Ausb.: 0.405 g (2.6 mmol), entspricht 55%

GC- Reinheit: 98%

Die Reinigung von 37a kann auch durch präparative Gaschromatographie erfolgen (siehe Tabelle 7).

Analog zu der Arbeitsvorschrift für 35a werden auch die Styrolerivate 35b,c mit 34 und Methyllithium umgesetzt.

Tabelle 7:

Edukte	Retentionszeiten der Produkte <u>37</u> ; Ausbeute (%)			
	präp. GC (min)	analyt. GC (s)	gravimetrisch aus GC	
<u>35a</u>	23 ^{c)}	931 ^{a)}	55	78 ^{a)}
<u>35b</u>	33 ^{c)}	1010 ^{a)}	56	80 ^{a)}
<u>35c</u>	42 ^{c)}	1072 ^{a)}	57	80 ^{a)}
<u>35d</u>	7 ^{d)}	833 ^{b)}	27 ^{d)}	48 ^{b)}
<u>35e</u>	5 ^{d)}	780 ^{b)}	31 ^{d)}	42 ^{b)}

- a) 80 m OV 101, 180° C mit Biphenyl als internem Standard
 b) 80 m OV 101, 75° C mit iso-Octan als internem Standard
 c) 1.2 m 20% SE 30, 140° C, 120 ml He/ min
 d) 3 m 20% Marlophen, 70° C, 150 ml He/ min

Abweichend von der Arbeitsvorschrift für die Reaktionen der Styrole 35a-c mit 34 und Methyllithium erfolgt die Isolierung und Ausbeutebestimmung der Reaktionsprodukte von 34 mit cis- und trans-2-Buten 35d,e durch präparative Gaschromatographie.

Als weiteres Reaktionsprodukt wurden jeweils ca. 5-10% (gegen 3-Brompentan als internen Standard) 1-Brom-1-methylcyclobutan⁴⁸⁾ gefunden. Die Isolierung erfolgte gaschromatographisch.

Retentionszeit^{d)}: 13 min

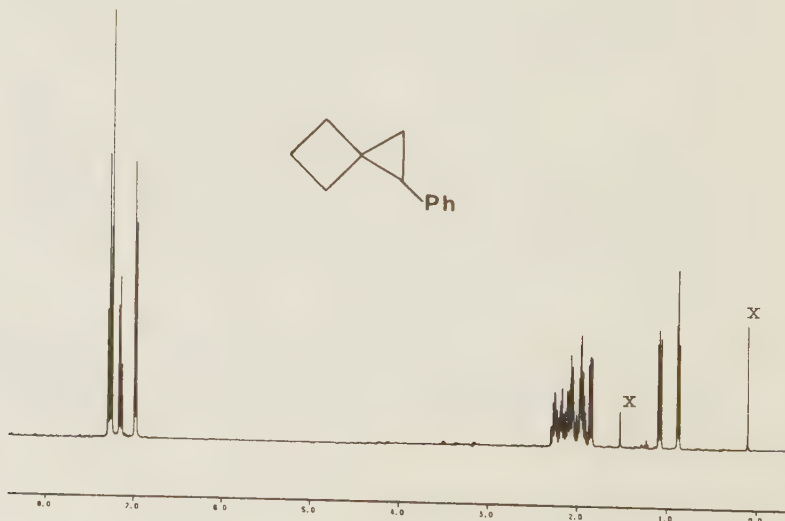
Bei der Umsetzung von Tetramethylethylen (35f) mit 34 und Methyllithium wird als mögliches Additionsprodukt nur ein Peak (80 m OV 101, 110° C, Ret. Zeit: 1139 s) im erwarteten Retentionszeitenbereich (GC) beobachtet, der gegen Tetralin als internem Standard einer Ausbeute von 1.6% entspricht. Auf eine Isolierung dieses Produktes wurde deshalb verzichtet.

Spektroskopische Daten:

1-Phenylspiro[2.3]hexan (37a) (GC-Reinheit: 99.6%)

IR (CCl₄): 3060, 3030, 2990, 2950, 2850, 1610, 1500, 1455, 1210, 1025, 910, 840, 700 cm⁻¹.

¹H-NMR (80 MHz, CD₂Cl₂): δ = 0.8-1.25 (m; 2 H, AB-Teil des ABX-Systems), 1.7-2.45 (m; 6 Cyclobutyl-H + H_X) 6.85-7.45 (m; 5 H, Phenyl-H).



(x= Verunreinigung)

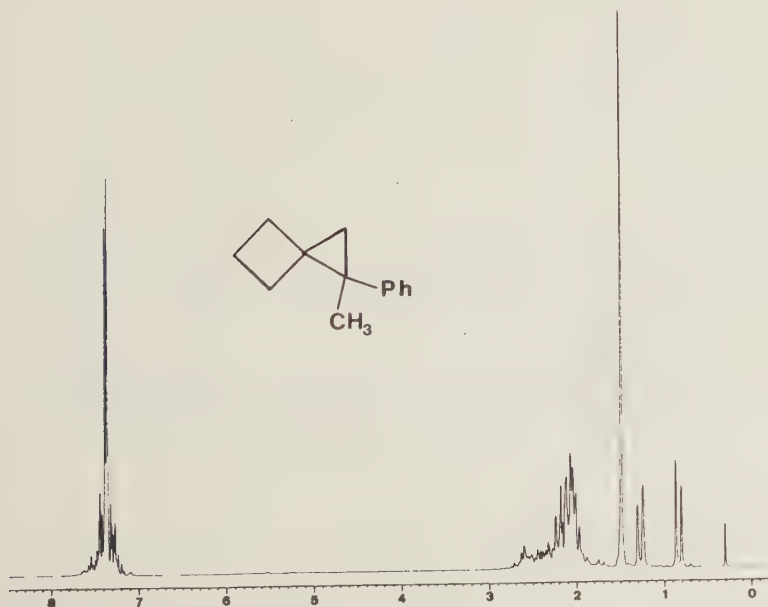
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 0.85- 0.9 ("t", 1 H, B-Teil des ABX-Systems, J_{AB} = 5.24 Hz), 1.05-1.1 ("dd", 1 H, A-Teil des ABX-Systems, J_{AX} = 5.91 Hz), 1.85-1.9 ("dd", 1 H, X-Teil des ABX-Systems, J_{BX} = 8.92 Hz), 1.9-2.3 (m, 6 H, Cyclobutyl-H), 6.94-6.99 (m, 2 H, o-Phenyl-H), 7.12-7.17 ("tt", 1 H, p-Phenyl-H, J = 7.6), 7.24-7.30 (m, 2 H, m-Phenyl-H) (siehe Abbildung S. 50).

GC/MS (70 eV): m/e (%) = 158 (9, M^+), 143 (13, $\text{M}^+ - \text{CH}_3$), 130 (100, $\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_4$), 129 (64), 128 (35), 127 (11), 115 (40, C_9H_7^+), 104 (13, C_8H_8^+), 91 (36, C_7H_7^+), 80 (15), 77 (12, C_6H_5^+).

$^{13}\text{C-NMR}$ (62.9 MHz, CDCl_3): δ = 16.4 (t), 20.5 (t), 26.3 (t), 28.0 (d), 28.5 (s), 31.3 (t), 125.1 (d), 126.7 (d), 128.0 (d), 141.5 (s).

EA: für $\text{C}_{12}\text{H}_{14}$ (158.24) ber.: C 91.08% H 8.92%
gef.: C 91.07% H 8.98%

1-Phenyl-1-methylspiro[2.3]hexan (37b)
(GC- Reinheit > 98% für alle Daten)



IR (CCl_4): 3060, 3020, 2950, 2850, 1600, 1495, 1445, 1370, 1240, 1140, 1095, 1060, 1025, 700 cm^{-1} .

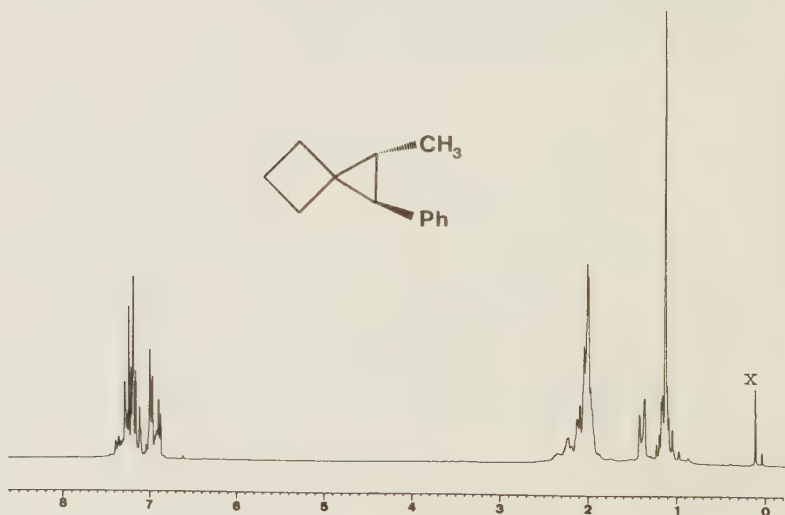
$^1\text{H-NMR}$ (80 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.8$ (d, 1H, A-Teil des AB-Systems, $J_{AB} = 5\text{ Hz}$), 1.25 (d, 1H, B-Teil des AB-Systems), 1.5 (s, 3 H, $-\text{CH}_3$), 1.9-2.75 (m, 6 H, Cyclobutyl-H), 7.1-7.65 (m, 5 H, Phenyl-H).

MS (70 eV): m/e (%) = 173 (2, $\text{M}^+ + 1$), 172 (9, M^+), 157 (15, $\text{M}^+ - \text{CH}_3$), 144 (60, $\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_4$), 143 (29), 130 (20), 129 (100, $\text{M}^+ - \text{CH}_3 - \text{C}_2\text{H}_4$), 128 (32), 117 (12), 115 (21, C_9H_7^+), 105 (14), 103 (12), 91 (21, C_7H_7^+), 77 (19).

EA: für $\text{C}_{13}\text{H}_{16}$ (172.27) ber.: C 90.64% H 9.36%
gef.: C 90.60% H 9.45%

1-Phenyl-2-methylspiro[2.3]hexan (37c)

(GC-Reinheit > 98% für alle Daten)

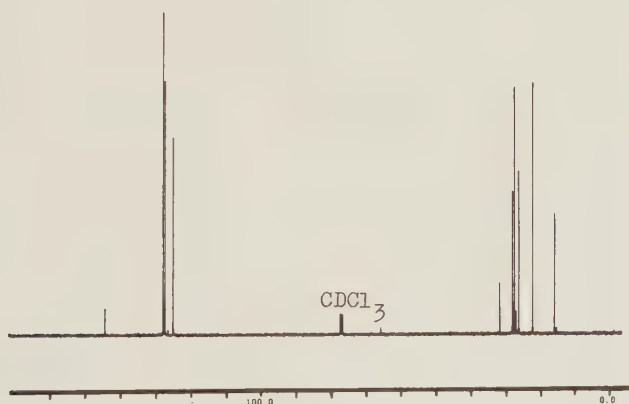


(x = Verunreinigung)

IR (CCl_4): 3060, 3030, 2980, 2950, 2930, 2860, 1605, 1495, 1380, 1260, 1210, 1115, 1090, 985, 700 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (80 MHz, CDCl_3): δ = 0.85-1.3 (m, 4 H, $-\text{CH}_3$ und 1 Cyclopropyl-H), 1.4 (d, 1 H, benzylisches Cyclopropyl-H, J = 4.4 Hz), 1.85-2.4 (m, 6 H, Cyclobutyl-H), 6.85-7.4 (5 H, m, Phenyl-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ = 15.9 (CH_2), 22.2 (CH_3), 26.1 (CH), 27.0 (quaternärer C), 27.4 (CH_2), 28.0 (CH_2), 31.7 (CH), 125.1 (p-Phenyl-C), 127.4 (2 m-Phenyl-C), 127.9 (2 o-Phenyl-C), 144.5 (s) (Zuordnung aus "DEPT"-Experiment).



MS (70 eV): m/e (%) = 173 (2, $\text{M}^+ + 1$), 172 (11, M^+), 157 (12, $\text{M}^+ - \text{CH}_3$), 144 (51, $\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_4$), 143 (30), 130 (15), 129 (100, $\text{M}^+ - \text{CH}_3 - \text{C}_2\text{H}_4$), 128 (32), 117 (16), 115 (27, C_9H_7^+), 104 (11), 91 (37, C_7H_7^+), 81 (11), 79 (10), 77 (10).

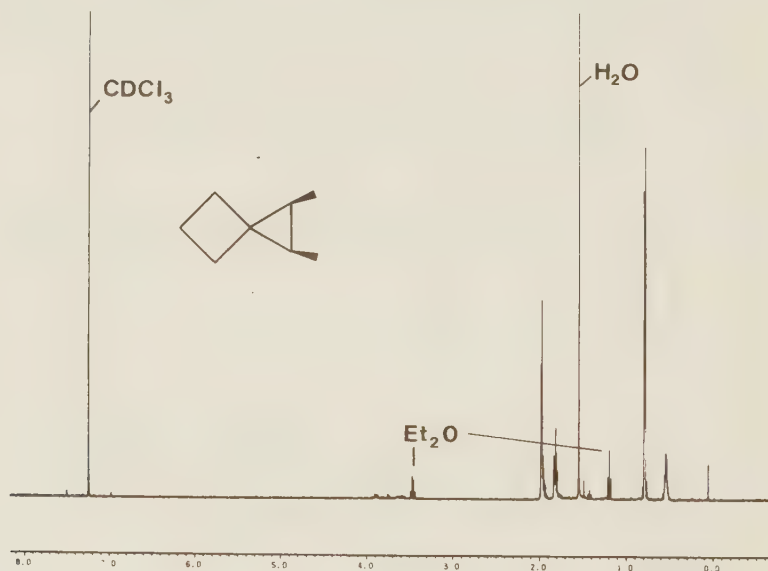
EA: für $\text{C}_{13}\text{H}_{16}$ (172.27) ber.: C 90.65% H 9.36%
gef.: C 90.75% H 9.38%

cis-1,2-Dimethylspiro[2.3]hexan (37d)

(GC-Reinheit: 99.7% für alle Daten)

IR (CCl_4): 2980, 2950, 2930, 2875, 2850, 1450, 1385, 1245, 1200, 1150, 895 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 0.5-0.6 (m, 2 H, Cyclopropan-H), 0.75-0.8 (m, 6 H, Methyl-H), 1.75-1.85 (m, 2 H, Cyclobutyl-H), 1.9-2.0 (m, 4 H, Cyclobutyl-H).



MS (70 eV): m/e (%) = 110 (4, M^+), 95, (21, $\text{M}^+ - \text{CH}_3$), 82 (72, $\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_4$), 81 (25), 68 (10), 67 (100, $\text{M}^+ - \text{CH}_3 - \text{C}_2\text{H}_4$), 55 (20), 53 (20).

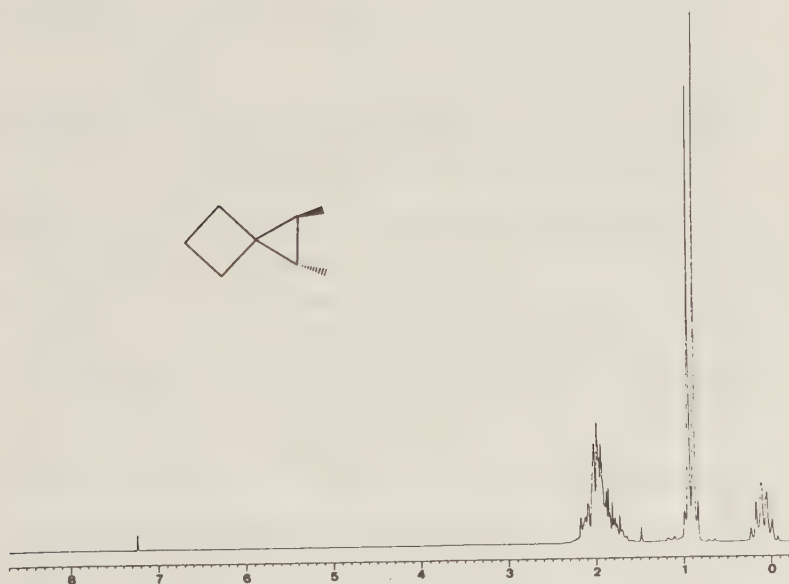
EA: für C_8H_{14} (110.20) ber.: C 87.20% H 12.81%
gef.: C 87.23% H 12.74%

trans-1,2-Dimethylspiro[2.3]hexan (37e)

(GC-Reinheit: 99.8% für alle Daten)

IR (CCl_4): 3120, 2920, 2840, 1450, 1435, 1370, 1310, 1290, 1125, 1100, 1060, 1040, 990, 970, 920, 905 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (80 MHz, CDCl_3): $\delta = -0.1 - 0.25$ (m, 2 H, Cyclopropyl-H), 0.9 ("d", 6 H, Methyl-H), 1.6-2.25 (m, 6 H, Cyclobutyl-H).



MS (70 eV): m/e (%) = 110 (4, M^+), 95 (19, $\text{M}^+ - \text{CH}_3$), 82 (72, $\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_4$), 81 (23), 68 (10), 67 (100, $\text{M}^+ - \text{CH}_3 - \text{C}_2\text{H}_4$), 55 (19), 53 (21).

EA: für C_8H_{14} (110.20) ber.: C 87.20% H 12.81%
 gef.: C 87.10% H 12.79%

1-Brom-1-methylcyclobutan (49)

(GC-Reinheit: 99.8% für alle Daten)

IR (CCl_4): 2980, 2955, 2920, 2860, 1440, 1430, 1370, 1240, 1215, 1120, 690 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (80 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.9$ ("s", 3H, Methyl-H), 1.65-2.5 (m, 4 H, Cyclobutyl-H), 2.5-2.95 (m, 2 H, Cyclobutyl-H).

MS (70 eV): m/e (%) = 122 (26, $\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_4$), 120 (27, $\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_4$), 69 (63, $\text{M}^+ - \text{Br}$), 41 (100, $\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_4 - \text{Br}$).

Reaktion von 1,1-Dibromcyclobutan (34) mit Methyllithium und Styrol unter Zusatz von Kronenether

Die Umsetzung von 34 mit Methyllithium und Styrol wird wie auf S. 47 beschrieben durchgeführt, jedoch unter Zusatz von 0.5 g (3 mmol) 12-Krone-4. Im folgenden werden die eingesetzten Mengen angegeben:

250 mg (1.17 mmol) 34, 0.6 g (5.8 mmol) Styrol und 2.0 ml (1.8 mmol) 1.1-m MeLi.

Cyclobutanontosylhydrazon (51)⁵¹⁾

Die Darstellung von 51 und des entsprechenden Natriumsalzes 33 erfolgt nach der Vorschrift aus der Diplomarbeit von G. Schenker⁵¹⁾.

Pyrolyse des Natriumsalzes von Cyclobutanontosylhydrazon (33)^{52,19)}

Die Pyrolyse von 33 erfolgt wie in der Dissertation von L. König beschrieben^{19,52)}.

Nach Pyrolyse von 280 mg (1.1 mmol) 33 bei $140^{\circ}\text{C}/10^{-4}$ Torr wird das Cyclobutanazin (52)⁴³⁾ als einziges nichtflüchtiges Produkt mit Ether vom Kühlfinger abgewaschen. Nach Abziehen des Ethers und Überkondensation im Ölpumpenvakuum (10^{-3} Torr) werden 8 mg (0.05 mmol, entspricht 10.7% bezogen auf eine "monomere" Cyclobutan-Einheit) 52 isoliert (GC-Ausbeute: 12% gegen Biphenyl als internen Standard).

Reaktionen von Diazocyclobutan (29) mit Olefinen 35

29 wird in einer Blitzpyrolyseapparatur durch Sublimation bei $140-160^{\circ}\text{C}/10^{-3}$ Torr aus dem Tosylhydrazon-Natriumsalz 33 erzeugt. Vor und nach der Thermolyse (Dauer ca. 4 h) werden jeweils ca. 0.5 ml eines Olefins 35 auf den Kühlfinger aufgedampft. Beim Erwärmen des Kühlfingers auf Raumtemp. findet die Zersetzung der roten Diazoverbindung statt (im allgemeinen werden 500 mg (2 mmol) 33 thermolysiert).

Die nichtflüchtigen überschüssigen Olefine und die Reaktionsprodukte 36 werden mit Ether abgewaschen, der Ether am Rotationsverdampfer abgezogen und die Hauptmenge der Olefine im Ölpumpenvakuum (2 h, 10^{-2} Torr) bei Raumtemp. entfernt. Die Isolierung der 4,5-Dihydro-3H-pyrazole 36 gelingt durch präparative HPLC.

- a) für 36a: Säule K4, Ether/ Pentan=15/85, 15 ml /min Durchfluß, Retentionszeit: 15 min,
- b) für 36b: Säule K3, Ether/n-Hexan=7/93, 8 ml/ min Durchfluß, Retentionszeit: 15 min
- c) 36c wurde durch Retentionszeitenvergleich gaschromatographisch nachgewiesen: 80 m OV 101, 180°C , Ret.-Zeit: 1010 s. Als Vergleichssubstanz wurde 37c verwendet, da die 4,5-Dihydro-3H-pyrazole 36 im GC (Inj. Temp. 220°C) unter N_2 -Abspaltung in die entsprechenden Kohlenwasserstoffe 37 übergehen.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 (S. 22) zusammengefaßt.

Durch analytische HPLC konnte nachgewiesen werden, daß bei der Pyrolyse (200°C / 10^{-4} Torr) des Natriumsalzes 33 keine Addition von Cyclobutyliden (11) an Styrol (35a) stattfindet. Durch Retentionszeitenvergleich mit einer authentischen Probe wurde keine Bildung von 37a beobachtet.

Säule: "Hibar" (Firma Merck), Ether/ Pentan= 15/ 85,

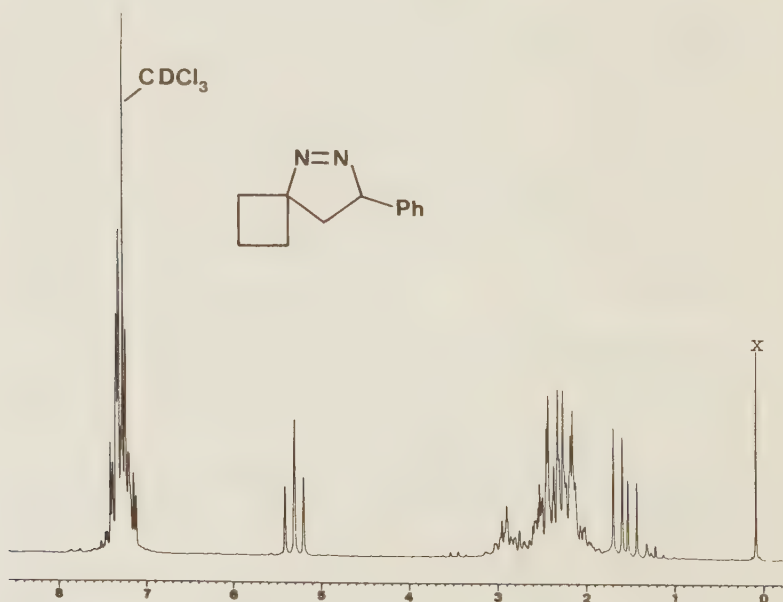
Durchfuß: 1 ml/min

Ret.-Zeit von Spiro[2.3]hexan 37a: 3 min

Ret.-Zeit von 4,5-Dihydro-3H-pyrazol 36a: 14 min

Spektroskopische Daten:

Spiro[3-phenyl-4,5-dihydro-3H-pyrazol-5,1'-cyclobutan] (36a)
(GC-Reinheit: 98.5% für alle Daten)



(x= Verunreinigung)

IR (CCl_4): 3060, 3030, 2980, 2940, 2860, 1600, 1495, 1450, 1350, 1290, 1165, 1060, 985, 920, 900, 650 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (80 MHz, CDCl_3): δ = 1.55 (dd, 2 H, β -ständig zur Phenylgruppe, J = 8 Hz), 1.8-3.15 (m, 6 H, Cyclobutyl-H), 5.3 (t, 1 H, α -ständig zur Phenylgruppe, J = 8 Hz), 7.05-7.45 (m, 5 H, Phenyl-H).

MS (70 eV): m/e (%) = 186 (7, M^+), 158 (25, $\text{M}^+ - \text{N}_2$), 157 (13), 131 (14), 130 (100, $\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_4\text{N}_2$), 129 (74), 115 (34, C_9H_7^+), 104 (16, C_8H_8^+), 91 (33, C_7H_7^+), 77 (17, C_6H_5^+), 51 (18, C_4H_3^+).

EA: für $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{N}_2$ (186.26) ber.: C 77.38 H 7.58 N 15.04%
gef.: C 77.18 H 7.59 N 15.16%

Spiro [3-methyl-3-phenyl-4,5-dihydro-3H-pyrazol-5,1'-cyclobutan] (36b)

(GC-Reinheit für alle Daten: 97.7%)

IR (CCl_4): 3060, 3030, 2970, 2940, 2870, 1730, 1600, 1495, 1445, 1370, 1310, 1240, 1140, 1030, 910, 700 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (80 MHz, CDCl_3): δ = 1.55 (s, 3 H, Methyl-H), 1.9 ("d", 2 H, β -ständig zur Phenylgruppe, J = 1 Hz), 1.95-2.85 (m, 6 H, Cyclobutyl-H), 7.15-7.45 (m, 5 H, Phenyl-H).

MS (70 eV): m/e (%) = 172 (4, $\text{M}^+ - \text{N}_2$), 157 (9, $\text{M}^+ - \text{CH}_3 - \text{N}_2$), 144 (46, $\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_4\text{N}_2$), 143 (24), 140 (14), 130 (18), 129 (100, $\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_4\text{N}_2 - \text{CH}_3$), 128 (31), 115 (18, C_9H_7^+), 105 (15), 103 (11), 91 (24, C_7H_7^+), 77 (21, C_6H_5^+), 55 (24), 51 (13, C_4H_3^+).

Spiro [3-phenyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-5,1'-cyclobutan] (53a)
(GC-Reinheit > 74% für alle Daten)

IR (CDCl₃): 1670 (C=N- Valenzschwingung), 1620, 1450, 1335, 1120 cm⁻¹.

¹H-NMR (60 MHz, CCl₄): δ = 3.0 ("d", 2 H, β-ständig zur Phenylgruppe), 5.1 (br s, 1 H, N-H, verschwindet nach D₂O-Austausch) (ausgewählte Signale).

53a entsteht durch 10 minütiges Erhitzen einer Lösung von 36a in CCl₄ auf 80° C. Laut analytischer GC erfolgt die Umwandlung zu 74% (80 m OV 101, 180° C, Ret.-Zeit: 1997 s), 13% sind 36a, bzw. der entsprechende Kohlenwasserstoff 37a (Ret.-Zeit: 907 s). Versuche einer weiteren Reinigung [a] Abpumpen der Verunreinigungen bei Raumtemp. im Ölpumpenvakuum (10⁻³ Torr), b) Isolierung durch HPLC mit Ether/ Pentan= 15/ 85 oder c) Reinigung über eine Florisil-Fritte (l= 1cm, Ø= 0.5 cm) mit Ether] blieben erfolglos. 53a zer- setzt sich bei Raumtemp. in kurzer Zeit zu schwerlöslichen Bestandteilen.

Photolyse des 4,5-Dihydro-3H-pyrazols 36a

37 mg (0.20 mmol) 36a werden in 20 ml abs. Ether gelöst und in einer Pyrex-Ringapparatur bei Raumtemp. 20 min mit einer 125 W Philips HPK Quecksilberhochdrucklampe belich- tet. Aus der eingeeengten Lösung werden durch präp. HPLC 26 mg (0.165 mmol) 37a (Reinheit: 96.6%) abgetrennt (ent- spricht 83% Ausb.).

Bedingungen: Säule K4, Ether/ Pentan= 3/ 97,
Durchfluß: 3 ml/ min
Ret.-Zeit: 11 min

Photolysen des Natriumsalzes von Cyclobutanontosylhydrazon (33)

Genau abgewogene Mengen von 33 (Größenordnung 200 mg, entspricht 0.77 mmol) werden bei Raumtemp. jeweils mit ca. 2 ml der Olefine 35a-c in 20 ml abs. Ether suspendiert und in einer Pyrex-Ringapparatur belichtet (Philips HPK 125 W). Die Ausbeutebestimmung erfolgt gaschromatographisch (80 m OV 101, 180° C) mit Biphenyl als internem Standard.

Tabelle 8:

Photolysedauer (h)	Ausbeute an <u>37a</u> (%)
0.5	0.8
1.5	4.3
3	5.3
5	6.7
8	8.3
17	29.5
48	35
72	12.2

Die übrigen Ergebnisse sind in Tabelle 3 (S. 25) zusammengefaßt.

2-Oxo-1-cyclohexancarbonsäureethylester (54)⁵⁵⁾

In einem 1 l Dreihalskolben mit KPG- Rührer, Rückflußkühler und Tropftrichter werden zu 23 g (1.0 mol) Natrium in 300 ml Ethanol unter Eisbadkühlung 98 g (1.0 mol) Cyclohexanon und 146 g (1.2 mol) Ethyloxalat getropft. Nach 6 h Rühren bei Raumtemp. werden unter Eisbadkühlung 28 ml konz. H_2SO_4 und 214 g Eiswasser nacheinander zuge- tropft. Nach weiterer Zugabe von 1 l Wasser wird die wäBr. Phase 3 mal mit je 250 ml Benzol extrahiert. Die verei- nigten org. Phasen werden mit 100 ml Wasser gewaschen und eingeeengt. In einer ersten Destillation im Wasserstrahl- vakuum wird die Fraktion im Siedebereich von 100-170° C/ 30 Torr aufgefangen. Zu diesem Destillat werden je eine Spatelspitze Eisenspäne und gemahlenes Glas zugegeben. Beim Erhitzen auf 165-175 ° C (Ölbadtemperatur) im Wasser- trahlvakuum wird Kohlenmonoxid frei und der Ester 54 auf- gefangen.

Kp. = 125-140° C/ 40 Torr

Ausb.: 18.5 g (0.11 mol), entspricht 11% (Lit.⁵⁵⁾: 59-62%)

1,4-Dioxaspiro[4.5] decan-6-carbonsäureethylester (55)⁵⁶⁾

In einem 500 ml Kolben werden 100 g (0.59 mol) 54, 0.5 g p-Toluolsulfonsäure und 45 g (0.72 mol) Ethylenglykol in 300 ml Benzol (oder Toluol) 18 h bei 100° C am Wasserab- scheider erhitzt. Im Wasserabscheider sammeln sich 11 ml Wasser an. Die Reaktionslösung wird mit 200 ml wäBr. $NaHCO_3$ - Lösung gewaschen und über Natriumcarbonat ge- trocknet. Die eingeengte Lösung wird im Ölpumpenvakuum destilliert.

Kp. = 70-76° C/ 0.2 Torr (Lit.⁵⁶⁾: 95-102° C/ 1 Torr)

Ausb.: 110.6 g (0.52 mol), entspricht 87.7% (Lit.⁵⁶⁾: 84%)

6-Hydroxymethyl-1,4-dioxaspiro[4.5]decan (56)⁵⁶⁾

In einem 1 l Dreihalskolben mit KPG-Rührer, Tropftrichter und Rückflußkühler werden zu 19.6 g (0.52 mol) Lithiumalanat in 250 ml abs. Ether 110.6 g (0.52 mol) 55 in 100 ml abs. Ether zugetropft und 1 h zum Sieden erhitzt. Nach vorsichtiger Hydrolyse mit Essigester und danach mit Wasser wird abgenutscht und der Rückstand über Nacht mit 500 ml Ether extrahiert. Die vereinigten org. Phasen werden über MgSO_4 getrocknet und im Wasserstrahlvakuum destilliert.

Kp. = 140-144° C/ 18 Torr (Lit.⁵⁶⁾: 110-114° C/ 2.5 Torr)
Ausb.: 79 g (0.46 mol), entspricht 89% (Lit.⁵⁶⁾: 75%)

6-Methansulfonyloxymethyl-1,4-dioxaspiro[4.5]decan (57)⁵⁴⁾

In einem 1 l Dreihalskolben mit KPG-Rührer, Tropftrichter und Rückflußkühler werden zu 79 g (0.46 mol) 56 und 77 ml (0.55 mol) Triethylamin in 300 ml abs. Ether 40 ml (0.52 mol) Methansulfonylchlorid in 500 ml abs. Ether getropft. Nach 2 h Rühren bei Raumtemp. wird das ausgefallene Mesylat 57 abgenutscht und getrocknet.

Ausb.: 100 g (0.40 mol), entspricht 87.1% (Lit.⁵⁴⁾: 97.8%)

4,4'-Dichlordiphenyldiselenid⁵⁷⁾

In einem 1 l Dreihalskolben mit Tropftrichter und Rückflußkühler werden unter Ar-Atmosphäre und Rühren zu 23 g (0.95 mol) Magnesium mit einem Jod-Kristall 180 g (0.94 mol) 4-Bromchlorbenzol in 400 ml abs. Ether getropft. Innerhalb von 2 h werden 68 g (0.86 mol) gepulvertes schwarzes Selen portionsweise zugegeben (exotherme Reaktion). Nach beendeter Zugabe wird der Kolbeninhalt auf 2 l Eis

geschüttet. Nach Zugabe von 200 ml konz. HCl wird die wäßr. Phase mit 200 ml Ether gewaschen. Zu der vereinigten, filtrierten org. Phase werden 80 ml 95% iger Ethylalkohol und 3 NaOH- Plättchen gegeben. Auf die Oberfläche dieser Lösung leitet man einen schwachen Luftstrom und läßt über Nacht rühren. Das gelbe Produkt wird abgenutscht und 2 h an der Ölpumpe (10^{-2} Torr) getrocknet.

Ausb.: 100 g (0.26 mol), entspricht 61% (Lit.⁵⁷⁾: 75%)

2-(4-Chlorphenyl)selenylmethyl-1-cyclohexanon (58)⁵⁴⁾

In einem 2 l Dreihalskolben mit KPG-Rührer, Tropftrichter und Rückflußkühler werden zu 90 g (0.23 mol) 4,4'-Dichlor-diphenyldiselenid in 800 ml abs. Ethanol 42 g (1.1 mol) Natriumborhydrid in 500 ml abs. Ethanol getropft (exotherme Reaktion!). 100 g (0.40 mol) 57 werden portionsweise hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wird anschließend 2 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemp. werden 500 ml Wasser zugegeben. Nach Sättigung mit NaCl wird 3 mal mit je 500 ml Ether extrahiert. Nach Trocknen über MgSO_4 und Abziehen des Ethers wird das Acetal über 200 g Kieselgel 60 (Firma Merck) mit Essigester/ Hexan= 5/ 95 gereinigt.

Ausb.: 121 g Rohprodukt

Das nicht weiter gereinigte Acetal wird nun in einem 1 l Kolben mit Rückflußkühler in 800 ml Aceton gelöst. Mit einer Spritze wird 1 ml BF_3 -Etherat (8.14 mmol) zugegeben und 1 h unter Rückfluß erhitzt. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer abgezogen, und nach erneuter Zugabe von 800 ml Aceton und 0.6 ml (4.9 mmol) BF_3 -Etherat wird eine weitere Stunde unter Rückfluß erhitzt. Das eingengte Rohprodukt wird durch "Low Bar Chromatographie" gereinigt.

Bedingungen: Essigester/Hexan= 7/93, 20 ml/ min

Glassäule 5×40 cm

Ret.-Zeit: 40 min

Ausb.: 69.5 g (0.23 mol), entspricht 57.6% (Lit.⁵⁴): 70%)

1,3-Bis(phenylthio)propan⁷³⁾

In einem 2 l Dreihalskolben mit KPG-Rührer, Tropftrichter und Rückflußkühler werden zu 30 g (1.3 mol) Natrium in 1.2 l abs. Ethanol zunächst 144 ml (1.3 mol) Thiophenol, danach 132 g (0.65 mol) 1,3-Dibrompropan vorsichtig zugetropft (exotherme Reaktion). Nach 2 h Erhitzen unter Rückfluß wird der Alkohol abdestilliert. Der Rückstand wird mit 600 ml Toluol extrahiert. Nach dem Trocknen über MgSO_4 wird destilliert.

Kp.= 165° C/ 0.2 Torr (Lit.⁷³): 264° C/ 12 Torr)

Ausb.: 151 g (0.58 mol), entspricht 88.7%

Cyclopropylphenylsulfid⁵⁸⁾

In einem 2 l Dreihalskolben mit Tropftrichter und Magnetrührstab werden unter Ar-Atmosphäre bei 0° C (Eisbadkühlung) zu 151 g (0.58 mol) 1,3-Bis(phenylthio)propan in 600 ml abs. THF 700 ml einer 1.5 molaren Lösung (1.05 mol) von n-Butyllithium in Hexan getropft. Nach 4 h Rühren bei 0° C werden 200 ml Wasser zugegeben und die wäBr. Phase mit 200 ml Ether extrahiert. Nach Trocknen über MgSO_4 und Einengen wird im Ölpumpenvakuum destilliert.

Kp.= 57-58° C/ 0.2 Torr

Ausb.: 79.9 g (0.53 mol), entspricht 91.7% (Lit.⁵⁸): 77%)

5-[(4-Chlorphenyl)selenylmethyl]spiro[3.5]nonan-1-on (59)⁵⁴⁾

In einem 1 l Dreihalskolben mit Thermometer, Tropftrichter und Magnetührstab werden unter Ar-Atmosphäre bei 0° C (Eisbadkühlung) zu 48.5 g (0.32 mol) Cyclopropylphenylsulfid in 500 ml THF 240 ml einer 1.5 molaren (0.36 mol) Lösung von n-Butyllithium in Hexan getropft, 1 h gerührt und anschließend mit einem Aceton/ Trockeneis-Kältebad auf -78° C gekühlt. 69.5 g (0.23 mol) 58 in 200 ml abs. THF werden in 30 min zugetropft und 2 h bei -78° C gerührt, dann wird das Kältebad entfernt und man läßt noch 2 h bei 0° C rühren. Nach Zugabe von 150 ml Wasser wird die wäBr. Phase 3 mal mit je 200 ml Ether gewaschen. Die vereinigten org. Phasen werden mit 200 ml einer gesättigten wäBr. Lösung von NaCl gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Der rohe Alkohol wird nach Abziehen von Lösungsmittel nicht weiter gereinigt, sondern gleich mit 800 ml Benzol, 3 ml Wasser und 26 g (0.14 mol) p-Toluolsulfonsäure 3 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemp. wird mit 400 ml Wasser gewaschen, die wäBr. Phase mit 200 ml Ether extrahiert und die vereinigten org. Phasen mit je 200 ml einer gesättigten wäBr. Lösung von NaHCO₃ und NaCl gewaschen. Nach Trocknen über MgSO₄ und Abziehen des Lösungsmittels wird das Rohprodukt durch "Low Bar Chromatographie" gereinigt.

Bedingungen: Essigester/ Hexan= 3/ 97, 12 ml/ min

Ret.-Zeit: 27 min

Ausb.: 34.4 g (0.10 mol), entspricht 43.7% (Lit.⁵⁴⁾: 76%)

5-Methylen Spiro[3.5]nonan-1-on (60)⁵⁴⁾

11.4 g (33 mmol) 59 werden in einem 250 ml Dreihalskolben mit Thermometer, Tropftrichter und Magnetührstab unter Ar-Atmosphäre in 75 ml abs. THF gelöst und auf -20° C (Aceton/

Trockeneis) gekühlt. Innerhalb von 5 min werden 6.7 g (33 mmol) 85% ige m-Chlorperbenzoesäure in 60 ml abs. THF zugetropft. Nach 20 min Rühren bei -20° C wird die Lösung mit einer Spritze in eine siedende Lösung von 120 ml Tetrachlorkohlenstoff und 6 ml (58 mmol) Diethylamin überführt und noch 10 min unter Rückfluß gekocht. Nach Abkühlen auf Raumtemp. werden 60 ml Wasser zugegeben. Die wäsr. Phase wird mit NaCl gesättigt und 2 mal mit je 30 ml Ether extrahiert. Die vereinigten org. Phasen werden mit 50 ml einer gesättigten wäsr. Lösung von NaCl gewaschen, über $MgSO_4$ getrocknet und eingeeengt. Das durch Kugelrohrdestillation (2 h, 75° C/ 0.2 Torr) gereinigte Rohprodukt (Ausb.: 6.8 g) wird im Wasserstrahlvakuum destilliert.

Kp. = $92-96^{\circ}$ C/12 Torr (Lit.⁵⁴): 48° C/ 0.9 Torr)
 Ausb.: 2.05 g (13.6 mmol), entspricht 40.9% (Lit.⁵⁴): 86%)

5-Methylenspiro[3.5]nonan-1-on-tosylhydrazon (61)

6.25 g (33 mmol) Tosylhydrazid werden bei 70° C in 20 ml abs. Ethanol gelöst. Unter Rühren werden 5.1 g (34 mmol) 60 zugegeben. Man läßt über Nacht bei Raumtemp. auskristallisieren und nutscht die weißen Kristalle ab. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus abs. Ethanol wird im Ölpumpenvakuum (10^{-2} Torr) 4 h bei Raumtemp. getrocknet.

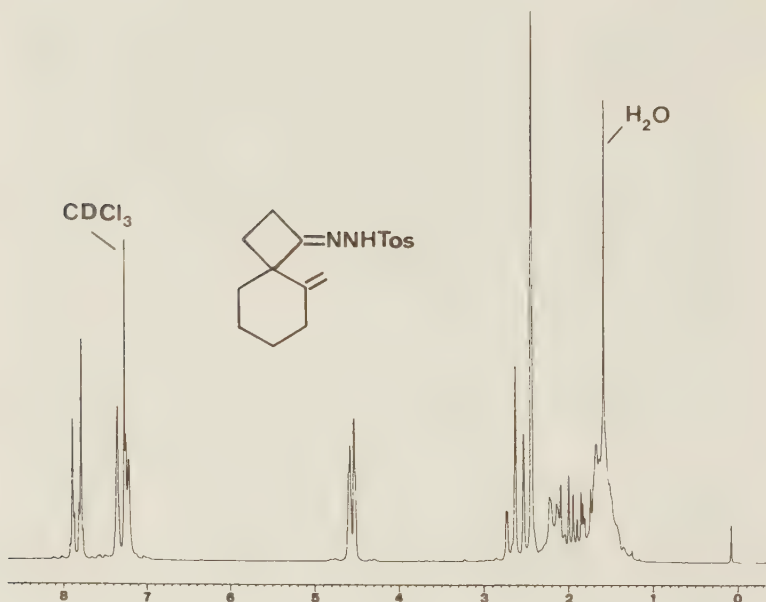
Smp. = $155-156^{\circ}$ C

Ausb.: 5.5 g (17 mmol), entspricht 50.5%

IR (KBr): 3400, 3190, 2910, 2840, 1680, 1635, 1595, 1435, 1405, 1330, 1295, 1290, 1180, 1170, 1015, 910, 810, 750 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (80 MHz, CDCl_3): δ = 1.25-2.35 (m, 10 H, 8 Cyclohexyl-H + 2 H an C-3), 2.45 (s, 3 H, Tosyl- CH_3), 2.65 ("t",

2 H an C-2, $J = 7$ Hz), 4.55 ("td", 2 H, olef. H), 7.2 (br s, 1 H, N-H, variabel), 7.1-7.9 (m, 4 H, Phenyl-H).



MS (70 eV): m/e (%) = 318 (0.5, M^+), 164 (12), 163 (100, $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{N}_2^+$), 139 (14, $\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}^+$), 135 (19, $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N}_2^+$), 134 (47), 119 (21), 106 (15), 105 (18), 93 (19), 92 (29), 91 (83, C_7H_7^+), 79 (23), 77 (19), 67 (17), 65 (22).

EA: für $\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$ (318.43) ber.: C 64.12 H 6.96 N 8.80%
gef.: C 64.22 H 7.00 N 8.84%

-89)

Natriumsalz von 5-Methylenspiro[3.5]nonan-1-on-tosyl-
hydrazon (62)

5.0 g (15.7 mmol) 61 werden in 40 ml abs. THF gelöst. In der Dry box werden unter Rühren 0.474 g (15.8 mmol) einer 80% igen NaH-Suspension zugegeben. Nach 1/2 h Rühren werden 100 ml abs. Pentan zugegeben. Man läßt noch 2 h rühren und filtriert über eine Fritte D3 ab. Das Natriumsalz 62 läßt man über Nacht im Ölpumpen-vakuum (10^{-2} Torr) trocknen.

Ausb.: 4.3 g (12.6 mmol), entspricht 79.5%

1,2,3,4,5,8-Hexahydronaphthalin (43)⁵⁹⁾

In einem 250 ml Dreihalskolben mit Trockeneiskühler, Tropftrichter und Magnetrührstab werden unter Ar-Atmosphäre bei -70° C (Aceton/ Trockeneis) zu 6.9 g (0.3 mol) Natrium ca. 150 ml Ammoniak einkondensiert. Zu der blauen Lösung werden 9.9 g (0.075 mol) Tetralin getropft, nach 2 h Rühren bei -70° C noch 14.4 g (0.43 mol) abs. Methanol. Anschließend wird das Kältebad entfernt und man läßt das Ammoniak über Nacht abdampfen. Nach vorsichtiger Zugabe von Wasser wird die org. Phase mit 30 ml Wasser gewaschen und über MgSO_4 getrocknet.

Ausb.: 12.45 g Rohprodukt (GC-Reinheit: 86%)

43 wird nach gaschromatographischer Abtrennung mit 99.9% iger Reinheit erhalten.

GC-Bedingungen: 4.5 m 10% Carbowax+ KOH, 160° C,
120 ml N_2 / min,
Ret.-Zeit: 7.5 min

5,8,9,10-Tetrahydro-1,4-naphthochinon (63)⁶⁰⁾

Zu 21 g (0.2 mol) p-Benzochinon in 200 ml Toluol wird bei Raumtemp. unter Rühren 2 h lang 1,3-Butadien eingeleitet (ca. 2 Blasen/ s). Die Reaktionsmischung läßt man 4 Tage stehen. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird das Produkt zweimal aus Petrolether (60-80° C) umkristallisiert.

Smp. = 57-58° C (Lit.⁶⁰⁾: 58° C)

Ausb.: 10.2 g (0.06 mol), entspricht 32%

5,6,7,8,9,10-Hexahydro-1,4-naphthochinon (64)⁶¹⁾

29.5 g (0.18 mol) 63 werden in 60 ml Eisessig gelöst und zu einer 50° C warmen Suspension von 37 g (0.52 mol) Zinkpulver in 60 ml Wasser zugetropft. Sobald die Entfärbung vollständig ist (nach ca. 5 min) wird filtriert. Beim Abkühlen des Filtrates kristallisiert das Produkt aus. Es wird in 150 ml Ether gelöst und mit 100 ml einer gesättigten wäßr. Lösung von Kaliumcarbonat gewaschen. Nach Abziehen des Ethers wird das Rohprodukt aus Petrolether (40-60° C) umkristallisiert.

Smp. = 102-104° C (Lit.⁶¹⁾: 108° C)

Ausb.: 13.3 g (0.08 mol), entspricht 45.6%

trans-Dekalin-1,4-dion (65)⁶¹⁾

5 g (0.03 mol) 64 werden in 100 ml Methanol mit einer Spatelspitze Pd/ CaCO₃-Hydrierkatalysator 4 h an der Hydrierapparatur in einer H₂-Atmosphäre geschüttelt. Das Produkt wird nach Umkristallisation aus Petrolether (60-80° C) erhalten.

Beobachteter H_2 -Verbrauch: 630 ml (berechnet: 740 ml)
Smp. = $42-46^\circ C$ (Lit.⁶¹): $49-50^\circ C$
Ausb.: 2.5 g (15 mmol), entspricht 49.4%

12.4 g (74 mmol) cis/ trans-Isomerengemisch 65 werden zur Anreicherung des trans-Isomeren in 50 ml Ether mit 7.5 g (74 mmol) Acetanhydrid 3 h unter Rückfluß erhitzt. Das Produkt kristallisiert aus Petrolether ($60-80^\circ C$) mit etwas Benzol im Tiefkühlschrank bei $-20^\circ C$ aus.

Smp. = $45^\circ C$ (Lit.⁶²): $121^\circ C$ für das reine trans-Isomere)
Ausb.: 3.73 g (22 mmol), entspricht 30% (Lit.⁶²): 43%)

trans-Decalin-1,4-diol (66)⁶²⁾

3.33 g (20 mmol) 65 werden mit 1.33 g (35 mmol) Lithiumalanat und 70 ml abs. Ether 3 h unter Rückfluß erhitzt. Überschüssiges Lithiumalanat wird vorsichtig mit Wasser hydrolysiert (exotherme Reaktion!). Nach üblicher Aufarbeitung wird der Ether am Rotationsverdampfer abgezogen und der Rückstand mit Essigester erhitzt. Der beim Abkühlen dieser Lösung ausfallende schwerlösliche Feststoff (1.3 g) wird verworfen. In der Lösung befindet sich ein Gemisch isomerer Decalin-1,4-diole. Dieses wurde nicht weiter gereinigt, da die Pyrolyse der entsprechenden isomeren Diacetate 67, unabhängig von der jeweils vorliegenden Struktur, zu ähnlichen Produktverteilungen führt^{63,64)}.

Rohausbeute: 2.7 g (ca. 16 mmol)

trans-Decalin-1,4-diacetat (67)⁶⁴⁾

2.2 g (ca. 13 mmol) 66 werden mit 2.3 g (23 mmol) Acetanhydrid und einem Tropfen konz. H_2SO_4 3 h auf $100^\circ C$ erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemp. werden 10 ml Wasser zugegeben. Die wäßr. Phase wird zweimal mit je 20 ml Ether

extrahiert. Die vereinigten org. Phasen werden mit einer gesättigten wäsr. Lösung von Natriumcarbonat gewaschen und über MgSO_4 getrocknet.

Ausb.: 1.9 g (7.5 mmol), entspricht 46% bezogen auf 65

1,2,5,6,7,8-Hexahydronaphthalin (42)⁶⁴⁾

Die verwendete Pyrolyseapparatur glich der von DePuy und King beschriebenen⁶⁵⁾. Durch ein Septum gibt man mit einer Spritze 6.2 g (24 mmol) 67 auf das mit Raschig-ringen gefüllte Quarzrohr bei laufendem N_2 -Strom (ca. 1 Blase/ s). Nach beendeter Pyrolyse (Ofentemp.: 410°C) wird das Kondensat in 20 ml Ether aufgenommen und mit einer wäsr. NaHCO_3 -Lösung gewaschen.

Ausb.: 3.6 g Rohprodukt

Bei der Pyrolyse wird als Hauptprodukt 42 gebildet. Durch präp. GC wird 42 mit einer Reinheit von ca. 85% (laut $^1\text{H-NMR}$) erhalten. Die spektroskopischen Daten stehen im Einklang mit den Literaturangaben⁶⁴⁾.

$\lambda_{\text{max}} = 262 \text{ m}\mu$ (Lit.⁶⁴⁾: $266 \text{ m}\mu$)

GC-Bedingungen: 4.5 m 10% Carbowax+ KOH, 160°C ,

140 ml N_2 / min,

Ret.-Zeit: 37 min

2-Oxo-1,2,3,4,5,6,7,8-octahydronaphthalin-2-on (68)⁶⁶⁾

In einem 2 l Dreihalskolben mit KPG-Rührer, Trockeneiskühler und Tropftrichter werden bei -70°C (Aceton/ Trockeneis) zu 20 g (0.87 mol) Natrium ca. 1.25 l Ammoniak einkondensiert. Zu der blauen Lösung werden 20 g (0.12 mol) 2-Methoxytetralin in 200 ml abs. Ethanol und 200 ml abs. Ether zugetropft. Man läßt den Ammoniak über Nacht abdampfen. Nach Zugabe von 200 ml verd. wäsr. HCl wird 1 h

bei p_H 2-3 gerührt, danach 4 h mit einer wäbr. $NaHSO_3$ -Lösung. Das ausgefallene weiße Bisulfitaddukt wird abgenutscht und mit Ether gewaschen. Der Feststoff (13.1 g) wird zersetzt durch Schütteln mit 250 ml einer wäbr. Natriumcarbonatlösung und 150 ml Ether. Die wäbr. Phase wird zweimal mit je 100 ml Ether extrahiert. Die vereinigten org. Phasen werden über $MgSO_4$ getrocknet und eingeeengt. Anschließend wird im Ölpumpenvakuum destilliert.

Kp. = $72-74^\circ C / 0.8 \text{ Torr}$

Nach erneuter Reinigung des Rohproduktes (7.3 g, Reinheit laut GC: 86%) über das Bisulfitaddukt erhält man 68 mit einer Reinheit von 97% (laut GC).

Ausb.: 3.3g (22 mmol), entspricht 17.8% (Lit.⁶⁶): 35%)

2-Oxo-1,2,3,4,5,6,7,8-octahydronaphthalin-2-on-tosylhydrazon (69)

1.95 g (10 mmol) Tosylhydrazid werden bei $40^\circ C$ in 10 ml abs. Ethanol gelöst. Zu der warmen Lösung gibt man 1.6 g (10 mmol) 68. Es fallen sofort weiße Kristalle aus. Man läßt noch 2 h bei $-20^\circ C$ stehen, nutscht die Kristalle ab und trocknet sie im Ölpumpenvakuum (10^{-2} Torr).

Smp. = $117-121^\circ C$ (unter Zersetzung)

Ausb.: 1.1 g (3.1 mmol), entspricht 30%

Zur weiteren Reinigung wird bei Raumtemp. aus abs. Ethanol umkristallisiert. Man läßt über Nacht bei $-20^\circ C$ auskristallisieren. Beim Erhitzen der Lösung tritt eine Farbänderung ein (Gelbfärbung), vermutlich durch eine Verschiebung der C-C-Doppelbindung (olef. Protonen im 1H -NMR).

Smp. = 120-122° C (unter Zersetzung)

Ausb.: 460 mg (1.3 mmol), entspricht 12.2%

IR (CDCl₃): 3210, 2920, 2830, 1355, 1260, 1165 cm⁻¹.

¹H-NMR (80 MHz, CDCl₃): δ = 1.4-2.8 (m, 14 H, aliphatische-H), 2.4 (s, 3 H, Tosyl-CH₃), 7.2-7.95 (m, 4 H, Phenyl-H).

MS (70 eV): m/e (%) = 318 (13, M⁺), 163 (100, C₁₀H₁₅N₂⁺), 134 (29, C₁₀H₁₄⁺), 119 (15), 105 (13), 93 (12), 92 (29), 91 (82, C₇H₇⁺), 79 (16), 77 (15, C₆H₅⁺), 65 (23, C₅H₅⁺).

EA: für C₁₇H₂₂N₂O₂S (318.43) ber.: C 64.12 H 6.96 N 8.80%
gef.: C 64.26 H 7.03% nicht best.

Pyrolyse des Natriumsalzes von 5-Methylenspiro[3.5]nonan-1-on-tosylhydrazon (62)

Die Pyrolysen der Natriumsalze 62 und 70 erfolgen wie in der Dissertation von L. König beschrieben^{19,52}).

205 mg (0.6 mmol) 62 werden bei 250° C/ 10⁻³ Torr pyrolysiert. Das Produktgemisch wird aus der Spiralkühlfalle unter Erhitzen der Vakuumlinie mit Hilfe eines Heißluftföns in einen vorher gewogenen Kolben umkondensiert.

Ausb.: 28 mg (0.2 mmol), entspricht 35%

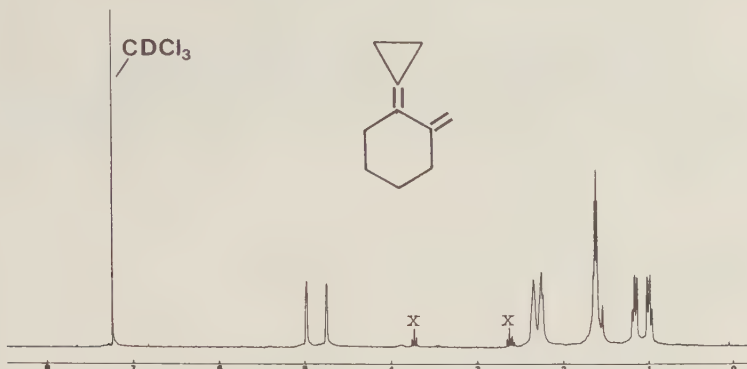
Die beiden Hauptprodukte werden gaschromatographisch abgetrennt.

GC-Bedingungen: 2.5 m B,B'-Oxidipropionitril, 50° C,
180 ml N₂/ min

Ret.-Zeit von 72: 125 min, GC-Reinheit: ca. 80%
(Die Struktur konnte nicht aufgeklärt werden).

Ret.-Zeit von 71: 85 min, GC-Reinheit: 98.6%

$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): δ = 0.9-1.05 (m, 2 H, Cyclopropyl-H), 1.15-1.25 (m, 2 H, Cyclopropyl-H), 1.6 (m, 4 H), 2.3 (m, 2 H), 2.4 (m, 2 H), 4.75 (br s, 1 H, olef.-H), 5.0 (br s, 1 H, olef.-H).



(x = Verunreinigung)

Werden nach der Pyrolyse von 62 die Reaktionsprodukte in einen Kolben umkondensiert, in dem 80 mg (0.46 mmol) N-Phenyl-triazolindion in 2 ml CDCl_3 vorgelegt wurden, dann geht 71 eine Diels-Alder-Addition unter Bildung von 74 ein. Die Isolierung des Adduktes 74 erfolgt durch präparative Dünnschichttrennung (2 mm Kieselgel 60F, Firma Merck) mit Ether/ Hexan = 3/1.

Reinheit (laut $^1\text{H-NMR}$) > 96%

IR (CCl_4): 3030, 2930, 2860, 2840, 1770, 1710, 1500, 1410, 1350, 1310, 1260, 1150, 1010, 910, 720, 690 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (80 MHz, CDCl_3): δ = 1.0-1.3 (m, 2 H, Cyclopropyl-H), 1.7 (br s, 6 H), 1.85-2.2 (m, 4 H), 4.05 (br s, 2 H, α -ständ. zu N), 7.25-7.6 (m, 5 H, Phenyl-H).

MS (70 eV): m/e (%) = 309 (100, M^+), 282 (11), 163 (13), 162 (20), 161 (17), 149 (15), 148 (76), 134 (29, Retro-Diels-Alder-Produkt), 133 (15), 121 (11), 120 (54), 107 (15), 106 (27), 105 (37), 93 (30), 92 (22), 91 (59, $C_7H_7^+$), 79 (26), 77 (37, $C_6H_5^+$), 65 (16).

Die Identifizierung der Kohlenwasserstoffe 42 und 43, sowie von Tetralin erfolgt auf drei verschiedenen GC-Säulen durch Retentionszeitenvergleich mit authentischen Proben.

Säule 1: 80 m OV 101, 110° C,

Säule 2: 96.5 m Marlophen+ KOH, 110° C,

Säule 3: 80 m Carbowax 20m, 140° C.

Eine Zusammenfassung der Ergebnisse findet sich in Tabelle 4 (S. 32).

Natriumsalz von 2-Oxo-1,2,3,4,5,6,7,8-octahydronaphthalin-2-on-tosylhydrazon (70)

440 mg (1.2 mmol) 69 werden in 5 ml abs. THF gelöst. In der Dry box werden unter Rühren 42 mg (1.4 mmol) einer 80% igen NaH-Suspension zugegeben. Nach 1/2 h Rühren bei Raumtemp. werden 20 ml abs. Pentan zugegeben. Man läßt noch 2 h rühren und filtriert über eine D3- Fritte ab. Das Natriumsalz 70 läßt man über Nacht im Ölpumpenvakuum (10^{-2} Torr) trocknen. Seine Farbe ist schwach gelblich.

Ausb.: 290 mg (0.78 mmol), entspricht 62%

Pyrolyse des Natriumsalzes 70

255 mg (0.7 mmol) 70 werden bei 250° C/ 10^{-3} Torr pyrolysiert (s.S. 74). Eine Zusammenfassung der Ergebnisse findet sich in Tabelle 5 (S. 36).

Ausb.: 19 mg (0.14 mmol), entspricht 20%

Pyrolysen der Reaktionsprodukte 42, 43, 71 und 72

Die verwendete Pyrolyseapparatur glich der von DePuy und King beschriebenen⁶⁵⁾. Die Kohlenwasserstoffe 42, 43, 71 und 72 werden einzeln in CDCl_3 gelöst mit einer Spritze durch ein Septum auf die mit Raschigringen gefüllte Quarzsäule (Ofentemp.: 250°C / $5 \cdot 10^{-2}$ Torr) gegeben. Das Kondensat wird gaschromatographisch durch Retentionszeitenvergleich mit authentischen Proben untersucht.

Die Ergebnisse sind auf S. 35 zusammengefaßt.

6. Literaturverzeichnis

- 1) W.M. Jones, U.H. Brinker, in "Pericyclic Reactions", Vol. I, Kap. 3, (Hrsg. A.P. Marchand, R.E. Lehr), Academic Press, New York (1977)
- 2) W.M. Jones, in "Rearrangements in Ground and Excited States" (Hrsg. P. de Mayo), Academic Press, New York (1980)
- 3) C. Wentrup, Fortschr. Chem. Forsch. 62, 173 (1976)
- 4) W.M. Jones, Accounts Chem. Res. 10, 353 (1977)
- 5) M. Jones, Jr., Accounts Chem. Res. 7, 415 (1974)
- 6) M. Boxberger, L. Volbracht, M. Jones, Jr., Tetrahedron Lett. 21, 3669 (1980)
- 7) E. Hedaya, M.E. Kent, J. Am. Chem. Soc. 93, 3283 (1981)
- 8) L. Skattebøl, Chem. Ind. (London), 2146 (1962)
- 9) L. Skattebøl, Tetrahedron 23, 1407 (1967)
- 10) J. Arct, L. Skattebøl, Tetrahedron Lett. 23, 113 (1982)
- 11) U.H. Brinker, M. Boxberger, J. Chem. Research (S), 100 (1983)
- 12) U.H. Brinker, I. Fleischhauer, Angew. Chem. 91, 424 (1979)
- 13) I. Fleischhauer, U.H. Brinker, Tetrahedron Lett. 24, 3205 (1983)
- 14) W.W. Schoeller, U.H. Brinker, J. Am. Chem. Soc. 100, 6012 (1978)
- 15) C.G. Overberger, J. Am. Chem. Soc. 82, 1007 (1960)
- 16) M.C. Flowers, H.M. Frey, J. Chem. Soc., 3547 (1961)
- 17) H.M. Frey, R. Pottinger, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1, 1827 (1978)
- 18) U.H. Brinker, L. König, J. Am. Chem. Soc. 101, 4738 (1979)
- 19) U.H. Brinker, L. König, Chem. Ber. 116, 882 (1983)
- 20) U.H. Brinker, L. König, Chem. Ber. 116, 894 (1983)
- 21) U.H. Brinker, L. König, J. Am. Chem. Soc. 103, 212 (1981)
- 22) W. Kirmse, "Carbene Chemistry", Academic Press, New York (1971)
- 23) R.C. Woodworth, P.S. Skell, J. Am. Chem. Soc. 81, 3383 (1959)

- 24) B. Giese, Angew. Chem. 89, 162 (1977)
- 25) R.A. Moss, Accounts Chem. Res. 13, 58 (1980)
- 26) B. Giese, W.B. Lee, Angew. Chem. 92, 864 (1980)
- 27) N.G. Rondan, K.N. Houk, R.A. Moss, J. Am. Chem. Soc. 102, 1770 (1980)
- 28) R.A. Moss, F.G. Pilkiewicz, J. Am. Chem. Soc. 96, 5632 (1974)
- 29) P.C. Wong, D. Griller, J.C. Scaiano, J. Am. Chem. Soc. 104, 6631 (1982)
- 30) N.J. Turro, J.A. Butcher, Jr., R.A. Moss, W. Guo, R.C. Munjal, M. Fedorynski, J. Am. Chem. Soc. 102, 7576 (1980)
- 31) R.A. Moss, L.A. Perez, N.J. Turro, I.R. Gould, N.P. Hacker, Tetrahedron Lett. 24, 685 (1983)
- 32) R.A. Moss, M. Jones, Jr., "Carbenes", Vol. I, J. Wiley New York (1973)
- 33) U.H. Brinker, J. Streu, Angew. Chem. 92, 641 (1980)
- 34) L. Friedman, H. Shechter, J. Am. Chem. Soc. 82, 1002 (1960)
- 35) U.H. Brinker, G. Schenker, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 679 (1982)
- 36) L.K. Bee, J.W. Everett, P.J. Garratt, Tetrahedron 33, 2143 (1977)
- 37) a) V.T. Yue, C.J. Courson, M.R. Brinkman, P.P. Gaspar, J. Org. Chem. 43, 4873 (1978)
b) M.F. Semmelhack, R.J. DeFranco, J. Am. Chem. Soc. 94, 8838 (1972)
- 38) M.A. O'Leary, G.W. Richardson, D. Wege, Tetrahedron 37, 813 (1981)
- 39) H. Dürr, H. Nickels, L.A. Pacala, M. Jones, Jr., J. Org. Chem. 45, 973 (1980)
- 40) H. Dürr, H. Nickels, W. Philippi, Tetrahedron Lett. 45, 4387 (1978)
- 41) A. Tubul, A. Meon, M. Bertrand, Tetrahedron Lett. 4199 (1983)
- 42) M. Bertrand, A. Tubul, C. Ghigliione, J. Chem. Research
a) (S), 250 (1983), b) (M), 2274 (1983)
- 43) D.E. Applequist, D.E. McGreer, J. Am. Chem. Soc. 82, 1965 (1960)

- 44) W.M. Jones, T.H. Glenn, D.G. Baarda, J. Org. Chem. 28, 2887 (1963)
- 45) A.P. Krapcho, Synthesis, 383 (1974), 425 (1976), 77 (1978)
- 46) R.S. Reinarz, G.J. Fonken, Tetrahedron Lett. 4591 (1973)
- 47) A. Fadel, J. Salaün, J.M. Conia, Tetrahedron 39, 1567 (1983)
- 48) J.G. Traynham, O.S. Pascual, J. Org. Chem. 21, 1362 (1956)
- 49) W.R. Moore, H.R. Ward, R.F. Merit, J. Am. Chem. Soc. 83, 2019 (1961)
- 50) W.R. Bamford, R.S. Stevens, J. Chem. Soc. 4735 (1952)
- 51) G. Schenker, Diplomarbeit, Bochum (1982)
- 52) L. König, Dissertation, Bochum (1981)
- 53) I. Fleming, Frontier Orbitals and Organic Chemical Reactions, Wiley, London (1976), S. 148 ff.
- 54) R.C. Gadwood, R.M. Lett, J. Org. Chem. 47, 2268 (1982)
- 55) H.R. Snyder, L.A. Brooks, S.H. Shapiro, Org. Synth. Coll. Vol. II, 531
- 56) H. Plieninger, M. Zeltner, Chem. Ber. 108, 3286 (1975)
- 57) K.B. Sharpless, M.W. Young, J. Org. Chem. 40, 947 (1975)
- 58) K. Tanaka, H. Uneme, S. Matsui, R. Tanikagu, A. Kaji, Chemistry Lett. 287 (1980)
- 59) W. Hückel, U. Wörrfel, Chem. Ber. 89, 2098 (1956)
- 60) K. Alder, G. Stein, Ber. 62, 2361 (1929)
- 61) K. Alder, G. Stein, Ann. 501, 277 (1933)
- 62) W. Hückel, W. Kraus, Chem. Ber. 92, 1158 (1959)
- 63) W. Hückel, W. Kraus, Chem. Ber. 95, 233 (1962)
- 64) W. Hückel, W. Kraus, Ann. 654, 49 (1962)
- 65) C.H. DePuy, R.W. King, Chem. Rev. 60, 431 (1960)
- 66) A.J. Birch, A.R. Murray, H. Smith, J. Chem. Soc. 1945 (1951)
- 67) H. Blome, Dissertation, Bochum (1973)
- 68) W.E. Billups, K.H. Leavell, E.S. Lewis, S. Vanderpool, J. Am. Chem. Soc. 95, 8096 (1973)
- 69) F. Zutterman, A. Krief, J. Org. Chem. 48, 1135 (1983)

- 70) U.H. Brinker, M. Boxberger, *Angew. Chem.* 96, 971 (1984)
- 71) R. Willstätter, J. Bruce, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 40,
3979 (1907)
- 72) R. Willstätter, W. von Schmaedel, *Ber. Dtsch. Chem.*
Ges. 38, 1992 (1905)
- 73) F.G. Mann, D. Purdie, *J. Chem. Soc.* 1549 (1935)

L E B E N S L A U F

Name	Michael Boxberger
Geboren	am 1.6. 1955 in Marsberg als Sohn der Eheleute Hans und Josefa Boxberger, geb. Schlechter
Familienstand	ledig
Schulausbildung	April 1962- März 1966 Katholische Volksschule Marsberg April 1966- Juni 1975 Städtisches Gymnasium Marsberg Abitur am 16.6. 1975
Studium	Beginn des Chemiestudiums: 13.10. 1975 an der Ruhr-Universität Bochum Vordiplom: 2.10. 1978 Januar- Juni 1980 Auslandsaufenthalt an der Princeton University, U.S.A. Diplom: 21.5. 1982 Juni 1982- Mai 1983, sowie August 1983- Juli 1984 Wiss. Mitarbeiter (DFG-Stelle) seit Oktober 1984 Promotionsstipendium der Ruhr-Universität Bochum

